



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 H01M 6/18, 10/40, 4/02, 4/04, H01B 1/06, H01G 9/038, C08L 101/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/18596</p> <p>(43) 国際公開日 1997年5月22日(22.05.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/03363</p> <p>(22) 国際出願日 1996年11月15日(15.11.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/296517 1995年11月15日(15.11.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 旭化成工業株式会社 (ASAHI KASEI KOGYO KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒530 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および</p> <p>(75) 発明者／出願人 (米国についてののみ) 南方 尚(MINAKATA, Takashi)[JP/JP] 〒421-33 静岡県庵原郡富士川町中野台1-15-5 Shizuoka, (JP) 池田正紀(IKEDA, Masanori)[JP/JP] 〒417 静岡県富士市大淵356-91 Shizuoka, (JP) 今内敏夫(IMAUTI, Toshio)[JP/JP] 〒513 三重県鈴鹿市平田中町1-3 旭化成社宅6-3 Mie, (JP)</p>	<p>黒木正勝(KUROKI, Masakatsu)[JP/JP] 〒416 静岡県富士市川成島100 旭化成富士5寮 Shizuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 片桐光治(KATAGIRI, Mitsuji) 〒107 東京都港区赤坂4丁目3番1号 共同ビル赤坂312号 Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 AU, CA, CN, FI, IL, JP, KR, MX, PL, RU, SG, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> <p>Document 1 (WO 97/18596)</p>	
<p>(54) Title: COMPOSITE POLYMER SOLID ELECTROLYTE AND NONAQUEOUS ELECTROCHEMICAL DEVICE</p> <p>(54) 発明の名称 複合高分子固体電解質およびそれを用いた非水系電気化学装置</p> <p>(57) Abstract A composite polymer solid electrolyte prepared by impregnating a unicellular polymer foam with an electrolyte. A polymer matrix constituted of cell walls defining closed cells is impregnated with a nonaqueous electrolyte, continuous solid-phase domains are formed and the closed cells are substantially filled with the nonaqueous electrolyte. A nonaqueous electrochemical device, such as a nonaqueous cell, components for a voltaic cell like electrodes, etc., using the solid electrolyte are disclosed. The solid electrolyte has a high ionic conductivity and a high mechanical strength. The nonaqueous solution in the closed cells hardly leaks. Therefore, the nonaqueous electrochemical device using the solid electrolyte has an excellent electrochemical performance and an excellent electrolyte holding property, and is extremely high in reliability and safety.</p>		

(57) 要約

独立気泡性ポリマー発泡体に電解液を含浸させてなる複合高分子固体電解質であって、複数の独立気泡を規定する気泡壁で構成されるポリマーマトリックスが非水系電解液によって含浸され、連続固相ドメインを形成し、複数の独立気泡が非水系電解液によって実質的に充填されて、該連続固相ドメイン中に分散した複数の液相ドメインを形成してなることを特徴とする複合高分子固体電解質並びにそれを用いた非水系電池および電極等の電池用部品などの非水系電気化学装置が開示される。本発明の複合高分子固体電解質は、高いイオン伝導度を持ち且つ機械的強度が高く、更に、非水系電解液の液漏れが少ないという特徴を持つ。このため、本発明の複合高分子固体電解質を用いた非水系電気化学装置は、優れた電気化学的性能を示し、また、優れた電解液保持性を有し、信頼性と安全性が極めて高い。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バハマ	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GR	ギリシャ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BG	ブルガリア	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BJ	ベナン	GN	ギニア	MK	マケドニア	TD	チャド
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
CA	カナダ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	モザンビーク	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボワール	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	US	米国
CM	コンゴ	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

明細書

複合高分子固体電解質およびそれを用いた非水系電気化学装置

技術分野

本発明は、新規な高分子固体電解質およびそれを用いた電気化学装置に関する。更に詳細には、本発明は、非水系電解液を含浸した独立気泡性ポリマー発泡体からなり、複数の独立気泡を規定する気泡壁で構成されるポリマーマトリックスが電解液によって含浸され、連続固相ドメインを形成し、複数の独立気泡が非水系電解液によって実質的に充填されて、該連続固相ドメイン中に分散した複数の液相ドメインを形成してなる複合高分子固体電解質、並びにそれを用いた非水系電池および電極等の電池用部品などの非水系電気化学装置に関する。本発明の複合高分子固体電解質は、高いイオン伝導度を持ち且つ機械的強度が高く、更に、非水系電解液の液漏れが少なく、種々の非水系電気化学装置に有利に用いることができる。このため、本発明の複合高分子固体電解質を用いた非水系電気化学装置は、優れた電気化学的性能を示し、また、優れた電解液保持性を有し、信頼性と安全性が極めて高い。

従来技術

最近、携帯電話、パソコンなどの携帯機器の小型化、軽量化のため高エネルギー密度電池が要求され、これに対応する

電池としてリチウム電池が開発され工業化されている。この電池の正極および負極の電極間のイオン輸送媒体として、貫通孔を持つ多孔質ポリオレフィンセパレータの空孔部に非水溶媒系電解液を充填した形態（液系電池）が用いられている。しかし、この形態の電池は、非水系電解液の液漏れが起きやすく、また、軽量化が困難である。

一方、固体電解質を用いて作製した固体電池は、上記の電解液をイオン輸送媒体とした電池に比べ、液漏れがないため電池の信頼性、安全性が向上するとともに、薄型化や電極との積層体形成、パッケージの簡略化、軽量化が期待されている。この固体電解質材料として、イオン伝導性セラミック材料と高分子固体電解質が提案されている。このうち前者のイオン伝導性セラミック材料はもろい性質を有し電極との積層体形成が難しいという問題がある。一方、高分子固体電解質は本質的に良好な加工性と柔軟性を有するため、電池などの電気化学素子に利用した場合、電極との積層構造体形成が容易であり、イオン吸蔵放出による電極の体積変化に追従した固体電解質の界面形状の変化が可能であるなど好ましい性質を有する。

この高分子固体電解質の試みとして、W r i g h tによりポリエチレンオキシドのアルカリ金属塩複合体が、B r i t i s h P o l y m e r J o u r n a l、7巻、319ページ（1975年）に報告され、以来ポリエチレングルコー

ル、ポリプロピレンオキシド、などのポリアルキレンエーテル系材料、ポリアクリロニトリル、ポリホスファゼン、ポリフッ化ビニリデン、ポリシロキサンなどを用いた固体電解質材料が活発に研究されている。

これら高分子固体電解質は通常は高分子中に電解質が固溶した形態をとり、ドライ系高分子電解質として知られている。また、電解質解離度を増大させたり高分子の分子運動を促進してイオン伝導度を向上させるために、電解質溶媒を添加し、高分子マトリックス中に電解質および電解質溶媒が含入した形態とした、ゲル系高分子固体電解質が知られている（例えば日本国特開昭56-143356号）。この電解質および電解質溶媒をポリマーマトリックスに導入する方法として、高分子、電解質および電解質溶媒の均一溶液をキャストしてポリマーマトリックスを成膜する方法（例えば米国特許公報5296318）が知られており、また、ポリマーと可塑剤を混合してキャストして成膜した後に、可塑剤を一旦抽出してから電解質を溶媒に溶解してなる電解液をポリマーマトリックスに含浸させるか、もしくは該可塑剤を電解液で置換する方法等が知られている。後者の方法においては、ポリマーの膨潤を促進するため、電解質溶媒と異なる別の可塑剤を予めポリマーに添加し、ポリマーと可塑剤の混合物を成形加工した後前記の方法で電解液を含浸する。

この材料に用いられるポリマーは、均一溶液を形成し易い

ポリマーである。このため、例えばフッ化ビニリデン系ポリマーを用いる場合、得られる固体電解質材料は85℃～110℃の温度で融解し流動性を示し、電池として短絡を起こす危険があり安全性に問題があった。そこで、ポリマー、可塑剤とともに重合性のビニルモノマーを共存させ、これら重合性モノマーを架橋させた材料を製造し、可塑剤抽出後電解液を含浸させた高分子電解質も提案されている（米国特許第5429891号明細書）。しかし、この方法は工程が煩雑であるだけでなく、重合性ビニルモノマーが電気化学的に不安定であることおよび架橋時に可塑剤、重合性ビニルモノマーが副反応を起こしやすいことから電池用高分子固体電解質として利用する際問題であった。

また、高分子固体電解質の機械的強度向上のため、貫通孔を持つポリオレフィン系ポリマー多孔質媒体中にポリエチレンオキシドなどのイオン伝導性高分子を導入した、複合化された高分子固体電解質（日本国特開昭63-102104号）や、イオン伝導性高分子ラテックスとイオン非伝導性ラテックスの混合体を塗布成膜した高分子固体電解質（日本国特開平4-325990号）、セラミック粒子が高分子中に分散した構造の高分子固体電解質（日本国特開平2-276164号）が提案されている。

一方、ポリウレタンフォーム多孔体をセパレータ材料に用いた微小電池が提案されている（ドイツ民主共和国特許24

1159号)が、具体的に開示されているセパレータ材料は貫通孔構造を有するものである。また、該材料はウレタン結合を有し、電気化学的安定性に問題があった。また、ポリスチレン発泡体をスルホン化した材料を電解質とした一次電池が提案されている(日本国特許公開公報平2-94261号)。ところが、スルホン化ポリスチレン発泡体は非水系電解液溶媒に含浸されにくいという問題を有し、さらにスルホン化ポリスチレンは吸水性を有し脱水が困難であるため非水系電池に用いることができない。

これらの高分子固体電解質は、いずれもイオン伝導度が電解液のイオン伝導度に比較して小さいことが問題であり、これらを用いて構成した電池は充放電電流密度が低く限定され、電池抵抗が高いなどの欠点を有する。このため、高いイオン伝導度を有する高分子固体電解質材料が要求されている。特に前記のポリエチエンオキシドに電解質が固溶した材料などのドライ系高分子固体電解質のイオン伝導度が低く、これを室温で作動した場合、電池として極めて低い電流密度に限られてしまう。また、可塑剤を含有するゲル系高分子固体電解質は、ドライ系より高いイオン伝導度を示すが、高いイオン伝導度を得るための可塑剤含量増加に伴って機械的強度低下や膜厚の制御が困難となるなどのため問題である。

一方、現在リチウムイオン二次電池に用いられている電解液を多孔質ポリオレフィンセパレータの空孔部に充填した形

態（例えば、日本国特許公告公報昭 5 9 - 3 7 2 9 2 号）では、ポリオレフィンのイオン透過性が極めて低いため電解液を空孔部に充填した状態ではイオン伝導度が電解液に比較して低くなる。また、充填した電解液が容易に流出できるため、電池構造体を重厚な金属容器でパッケージする必要があった。

発明の概要

本発明者らは、上記の従来技術の困難な問題点がなく、非水系電解液のイオン伝導度に近い高いイオン伝導度を有し、且つ、加工性、柔軟性、機械的強度に優れた、高分子固体電解質材料を開発すべく鋭意研究を行なった。その結果、独立気泡性ポリマー発泡体を非水系電解液で含浸すると、意外にも、気泡壁で構成するポリマーマトリックスが電解液によって含浸され、連続固相ドメインを形成し、独立気泡が非水系電解液によって実質的に充填されて、該連続固相ドメイン中に分散した複数の液相ドメインを形成してなる複合重合体構造体を得られ、この複合重合体構造体を非水系電気化学装置の固体電解質として用いると、高いイオン伝導度を持ち、液漏れが少なく、且つ、非水系電解液の含量が大きい場合でも固体電解質の機械的強度を高く保つことができることを知見した。本発明は、この新しい知見に基づいてなされたものである。

従って、本発明の 1 つの目的は、高いイオン伝導度を持ち、

且つ強度が高く、液漏れの少ない複合高分子固体電解質を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記の特徴を持つ複合高分子固体電解質の有利な製造方法を提供することにある。

本発明の他の1つの目的は、上記の特徴を持つ複合高分子固体電解質を用いた、非水系電池、電極などのその部品等の非水系電気化学装置を提供することにある。

本発明の上記及びその他の諸目的、諸特徴ならびに諸利益は、以下の詳細な説明及び請求の範囲の記載から明らかになる。

発明の詳細な説明

本発明の基本的な態様によれば、

独立気泡性ポリマー発泡体に電解液を含浸させてなる複合高分子固体電解質であって、

該複合高分子固体電解質の連続固相ドメインを構成する気泡壁によって規定される複数の独立気泡を包含しており、

該連続固相ドメインは、電解質の非水系溶媒溶液と液体電解質とよりなる群から選ばれる非水系電解液が含浸した連続固体ポリマーマトリックスからなり、

該複数の独立気泡は、それぞれ該電解液で実質的に充填されていて、該複合高分子固体電解質の複数の液相ドメインを形成しており、該複数の液相ドメインは該連続固相ドメインに分散している、

ことを特徴とする複合高分子固体電解質が提供される。

次に、本発明の理解を容易にするために、まず本発明の基本的特徴及び諸態様を列挙する。

1. 独立気泡性ポリマー発泡体に電解液を含浸させてなる複合高分子固体電解質であって、

該複合高分子固体電解質の連続固相ドメインを構成する気泡壁によって規定される複数の独立気泡を包含しており、

該連続固相ドメインは、電解質の非水系溶媒溶液と液体電解質とよりなる群から選ばれる非水系電解液が含浸した連続固体ポリマーマトリックスからなり、

該複数の独立気泡は、それぞれ該電解液で実質的に充填されていて、該複合高分子固体電解質の複数の液相ドメインを形成しており、該複数の液相ドメインは該連続固相ドメインに分散している、

ことを特徴とする複合高分子固体電解質。

2. 該複数の液相ドメインは、各液相ドメインの長径と短径の平均値としてそれぞれ $2\text{ }\mu\text{m}$ 以上のサイズを有する主液相ドメインからなり、該主液相ドメインの量が該複合高分子固体電解質の全体積に対して $5\sim 95$ 容量%であって、且つ、該主液相ドメインは、上で定義した平均値として $2\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ のサイズを有する有効液相ドメインを、該主液相ドメインの総体積に対して 60 容量%以上含有することを特徴とする前項 1 に記載の複合高分子固体電解質。

3. $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上のイオン伝導度を有し、且つ金属リチウム電極基準で1～3Vの電位範囲において、実質的に酸化還元されないことを特徴とする前項1又は2に記載の複合高分子固体電解質。

4. 該連続固体ポリマーマトリックスが、イオン性基及び移動性水素を含有しないことを特徴とする前項1～3のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

5. 該連続固体ポリマーマトリックスが、フッ化ビニリデン系ポリマーからなることを特徴とする前項1～4のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

6. 該複合高分子固体電解質の重量に対して該非水系電解液を10～98重量%含有することを特徴とする前項1～5のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

7. 該連続固体ポリマーマトリックスが、架橋構造を有する架橋ポリマーセグメントを包含することを特徴とする前項1～6のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

8. 該架橋ポリマーセグメントの架橋構造が、電子線照射によって形成されていることを特徴とする前項7に記載の複合高分子固体電解質。

9. 該連続固体ポリマーマトリックスが、更に未架橋ポリマーセグメントを包含し、該架橋ポリマーセグメント及び該未架橋ポリマーセグメントの総重量に対する該架橋ポリマーセグメントの重量の比が0.2～0.8の範囲にあることを特

徴とする前項 7 又は 8 に記載の複合高分子固体電解質。

10. 該非水系電解液が、電解質の非水系溶媒溶液であることを特徴とする前項 1～9 のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

11. 該電解質がリチウム塩であることを特徴とする前項 10 に記載の複合高分子固体電解質。

12. 該非水系溶媒がカーボネート化合物及びエステル化合物よりなる群の少なくとも 1 つの化合物からなることを特徴とする前項 10 又は 11 に記載の複合高分子固体電解質。

13. 5～500 μm の厚さを有するシートであることを特徴とする前項 1～12 のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

14. ポリマー発泡体の連続固体ポリマーマトリックスを構成する気泡壁によって規定される複数の独立気泡を含有する独立気泡性ポリマー発泡体に、該気泡壁が該電解質の非水系溶媒溶液と液体電解質とよりなる群から選ばれる非水系電解質を含浸させることを特徴とする前項 1 に記載の複合固体電解質の製造方法。

15. 該ポリマー発泡体の独立気泡の量が、該ポリマー発泡体の全体積に対して 5～98 容量%であることを特徴とする前項 14 に記載の方法。

16. 該複数の独立気泡が、各独立気泡の長径と短径の平均値として 1～50 μm のサイズ及び 50 μm を超すサイズを

それぞれ有する第 1 及び第 2 フラクシヨンの独立気泡からなり、該第 1 及び第 2 フラクシヨンのそれぞれの独立気泡の量がそれぞれ該複数の独立気泡の総体積に対して 60 容量%以上及び 40 容量%未満であることを特徴とする前項 15 に記載の方法。

17. 該非水系電解液の含浸を 35 ~ 200℃で行うことを特徴とする前項 14 ~ 16 のいずれかに記載の方法。

18. 該非水系電解液が更に膨潤剤を含み、そして、膨潤剤を含む該非水系電解質をポリマー発泡体に含浸させた後、該膨潤剤の少なくとも 1 部を除去する工程を更に包含することを特徴とする前項 14 ~ 17 のいずれかに記載の方法。

19. 用いる該非水電解液の量が、製造された複合固体電解質のイオン伝導度が 1.0×10^{-4} S/cm 以上になり、且つ該複合固体電解質の表面積が電解液を含浸する前のポリマー発泡体の表面積の 50 ~ 200% になる量であることを特徴とする前項 14 ~ 18 のいずれかに記載の方法。

20. 該ポリマー発泡体が、電子線照射によって形成された架橋構造を有する架橋ポリマーセグメントを包含する構造と、該ポリマー発泡体が延伸された形状である構造とから選ばれる少なくとも 1 つの構造を有することを特徴とする前項 14 ~ 19 のいずれかに記載の方法。

21. 少なくとも 2 つの電極及び前項 1 ~ 13 のいずれかに記載の複合固体電解質からなり、該少なくとも 2 つの電極が

該複合固体電解質を介して配設されてなることを特徴とする非水系電気化学装置。

2 2 . 微粒子状電極材料及びバインダーよりなる電極であつて、該バインダーが、ポリマー発泡体の連続固体ポリマーマトリックスを構成する気泡壁によって規定される複数の独立気泡を含有する独立気泡性ポリマー発泡体よりなることを特徴とする電極。

2 3 . 電解質の非水系溶媒溶液と液状電解質よりなる群から選ばれる非水系電解液が含浸していることを特徴とする前項 2 2 に記載の電極。

2 4 . ポリマー発泡体の連続固体ポリマーマトリックスを構成する気泡壁によって規定される複数の独立気泡を含有する微粒子状の独立気泡性ポリマー発泡体と微粒子状の電極材料との混合物を成形することを特徴とする前項 2 2 に記載の電極の製造方法。

2 5 . 微粒子状の電極材料とポリマーとの混合物を成形して成形体を得、得られた該成形体中のポリマーを発泡させることを特徴とする前項 2 2 に記載の電極の製造方法。

2 6 . 前項 2 3 に記載の電極を包含してなる非水系電気化学装置。

2 7 . リチウム電池であることを特徴とする前項 2 1 に記載の電気化学装置。

2 8 . リチウム電池であることを特徴とする前項 2 6 に記載

の電気化学装置。

本発明の複合高分子固体電解質は、上記したように、非水系電解液を含浸した独立気泡性ポリマー発泡体からなり、複数の独立気泡を規定する気泡壁で構成されるポリマーマトリックスが電解液によって含浸され、連続固相ドメインを形成し、複数の独立気泡が非水系電解液によって実質的に充填されて、該連続固相ドメイン中に分散した複数の液相ドメインを形成してなる複合構造を有している。

本発明の複合高分子固体電解質においては、該複数の液相ドメインは、各液相ドメインの長径と短径の平均値（以下、屢々単に「平均径」と称す）が $2\mu\text{m}$ 以上の主液相ドメイン（major liquid-phase domains）を包含し、該主液相ドメインは、該複合固体高分子に対して体積分率で $5\sim 95\%$ で存在し、且つ該主液相ドメインの総容量に対して 60% 容量が平均径が $2\sim 50\mu\text{m}$ の有効液相ドメイン（effective liquid-phase domains）であることが好ましい。

本発明においては、この各液相ドメインの体積比は、高分子固体電解質の断面構造観察によって評価する。具体的には、高分子固体電解質のシートを液体窒素により凍結させた状態でマイクロームや剃刀の刃などで、互いに直交する3平面〔X、Y、Z座標のX-Z平面、Y-Z平面及びX-Y平面（X-Z平面とY-Z平面は該シートの厚み方向に沿っている）〕に沿って切断し、上記X-Z平面、Y-Z平面及びX

— Y 平面にそれぞれ対応する第 1、第 2 及び第 3 の断面を有するサンプルを得る。得られたサンプルの第 1、第 2 及び第 3 の断面のそれぞれを光学顕微鏡観察により観測して、サンプルの第 1、第 2 及び第 3 の断面について、連続固相ドメインに分散した液相ドメインの断面を調べて、サンプルの各断面の面積に占める、液相ドメインの断面の合計面積のパーセンテージを求める。（この際、サンプルの各断面における液相ドメインの断面のうち、それぞれの長径および短径の平均値（平均径）が $2\ \mu\text{m}$ 以上の液相ドメインのみを測定する。）サンプルの該 3 つの断面のそれぞれについて求められた液相ドメインの合計面積のパーセンテージの平均を求めて、この平均値を高分子固体電解質の液相ドメインの体積比（%）とする。尚、該材料表面と連通した開放液相ドメインの体積は本発明の液相ドメインの体積に加えない。この観察装置として、金属顕微鏡、レーザー顕微鏡など光学顕微鏡、差圧式電子顕微鏡、超音波顕微鏡、X 線 CT などを用いることができる。これらのうち超音波顕微鏡及び X 線 CT は試料の断面露出の工程が不要で直接試料観察が可能である。

平均径 $2\ \mu\text{m}$ 以上の主液相ドメインの含有量が複合高分子固体電解質の全体容積の 5 容量%未満の場合はイオン伝導度が低くなり、またこの含有量が 95 容量%を越える場合は高分子固体電解質の強度が低下するため好ましくない。この液相ドメイン体積分率は、さらに好ましくは、固体電解質の全

体容積の10容量%以上、90容量%以下の範囲である。

また、上記したように、本発明の高分子固体電解質において、平均径50 μ mを越える主液相ドメインは主液相ドメインの全容積の40容量%未満であることが好ましい。更に好ましくは30容量%未満、さらに好ましくは20容量%未満である。

平均径50 μ mを越える主液相ドメインの体積分率が主液相容積の40容量%以上の場合、巨大な液相ドメインが多数存在する部分ではイオンの流れが増大するので高分子固体電解質内部のイオンの流れに不均一が生じ、電池として用いる場合、充電または放電過程で部分的に過充放電が生じるなどの問題が起こりやすい。また、50 μ m以上の主液相ドメインの含量が主液相容積の40容量%以上になると、高分子固体電解質の強度低下、構造変形につながる可能性がある。

なお、平均径が2 μ m未満の液相ドメインは本発明ではポリマー相中に含浸含入した電解液とみなす。

本発明の複合高分子固体電解質において重要な液相ドメインは表面に連通していない独立ドメインである。材料外へ開口した構造の液相ドメインや内部を貫通する液相ドメインを含有する高分子固体電解質も使用できるが、開口液相ドメインと貫通液相ドメインの容積比率は、複合高分子固体電解質に対して合計で5%未満が好ましい。特に材料内部を貫通する構造の液相ドメインは、液漏れをおこしやすいため、できるだけ少ないことが好ましい。

この貫通孔の少ない高分子固体電解質の判別方法として、次の方法を用いることができる。すなわちシート形状の高分子固体電解質の場合、通常のフィルター材料の透過性評価法で用いられる透水量により判別する。具体的には電解液を含有する高分子固体電解質をエタノールに浸漬して電解液を抽出、アルコール置換を行い、さらに水に浸漬することによって高分子固体電解質の表面に連通した液相ドメインの電解液を水で置換した構造に変換する。ついで、この試験サンプルをフィルターホルダーに保持、片側表面から水を加圧して水の透水量を評価する。本発明においては、この試験サンプルについてエタノール置換4時間、水置換1時間行った後評価した透水量は、 $10 \text{ リットル} / \text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{r} \cdot \text{atm}$ 以下であることが好ましい。

本発明の複合高分子固体電解質においては、高分子固体電解質重量の10～98重量%の範囲で非水系電解液を含有す

ることが好ましい。この電解液含量が10重量%未満では固体電解質のイオン伝導度が低くなるため好ましくなく、電解液含量が98重量%を超える場合は高分子固体電解質の強度が低くなるため好ましくない。さらに好ましくは、この電解液含量は、15重量%～95重量%である。

本発明の高分子固体電解質に含有される非水系電解液の含量は、含浸前のポリマー発泡体重量（P）と含浸後の高分子固体電解質重量（E）、または予め電解液が含浸された高分子固体電解質重量（E）および該高分子固体電解質から電解液を抽出、乾燥したポリマー重量（P）によっても求めることができる。

$$\text{電解液含量} = 100 \times (E - P) / E \text{ (重量\%)}$$

本発明の高分子固体電解質は、前記の複数の液相ドメインと電解液が含浸膨張した連続固体ポリマーマトリックスからなる連続固相ドメイン（以下、屢々、単に「ポリマー相」と称す）とから構成されてなる。このポリマー相のポリマーに含浸膨潤した電解液含量はポリマー相の10重量%から90重量%の範囲であることが好ましい。

本発明の高分子固体電解質のポリマー相部分に電解液が含浸されることは、高分子固体電解質の重量から、液相ドメインの体積から求めた液相ドメインの重量を差し引いた重量（ポリマー相の重量）と含浸前のポリマー発泡体の重量（ま

たは高分子固体電解質から電解液を抽出乾燥したポリマーの重量)の比較により求めることができる。また、含浸されたポリマーマトリックスの融点およびガラス転移温度が含浸前に比較して低下することによって確認できる。この解析は通常の示差熱分析法によって評価することができる。ポリマー相に含入された電解液含量と融点、ガラス転移温度の関係はポリマーの種類によって異なるので限定されないが、それぞれのポリマーにおける電解液含量と融点、ガラス転移温度の相関から電解液の含量を求めることができる。ここで、ポリマー中の電解液含量が10重量%未満の場合、高分子固体電解質のイオン伝導度が低く、また電解液含量が90重量%を超える場合はポリマー相部分も機械的強度が低下するため好ましくない。

本発明の高分子固体電解質は高イオン伝導度を有し、室温におけるイオン伝導度 $1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 以上であり、さらに好ましくは $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上である。このイオン伝導度の測定は高分子固体電解質を金属電極に挟み込み、通常の交流インピーダンス法により測定した複素インピーダンスのプロットの実数軸切片から求めることができる。このイオン伝導度 (I_C) は、切片のインピーダンス値 (Z)、高分子固体電解質に接する電極面積 (A) および試料厚さ (L) から以下の式で求められる。

$$I C = L / (Z \times A)$$

本発明の複合高分子固体電解質は、従来の高分子固体電解質と比較して以下の特徴を有する。単にポリマーに電解質および電解質溶媒が含入された従来の系では、電解質溶媒含量を増加させてイオン伝導度向上を図ることが試みられているが、電解質溶媒含量増加に伴って固体電解質の強度が低下することが問題である。このためこの系では実用強度を確保するため電解質溶媒含量が制限されていた。また、単にポリマーに電解液を含浸させて形成する型の従来の固体電解質では、電解液含量が低く、従ってイオン伝導度は低かった。本発明の複合高分子固体電解質は、電解質溶媒含量が大きい場合においても十分な強度を有し、高いイオン伝導度を有する。また、ポリオレフィン等の非イオン伝導性貫通多孔質材料に電解液を充填した系と比較しても高いイオン伝導性を示す。この原因は明らかでないが次のように考えられる。即ち、本発明の複合高分子固体電解質は、複数の独立気泡に電解液を含有してなる液相ドメインと、電解液が含浸された気泡壁からなる固体電解質マトリックスとより構成された複合構造を有するので、良好なイオン伝導性を示すと考えられる。

本発明の複合高分子固体電解質は、独立気泡性ポリマー発泡体に電解液を含浸することによって製造される。その発泡体全体に対する独立気泡の体積分率に特に制限はないが、本

発明の効果を実質的に発現させるためには、5～98容量%である。この独立気泡の体積分率が5容量%未満では、得られる複合高分子固体電解質のイオン伝導度が十分に高くなく、好ましくは20容量%以上であり、さらに好ましくは40容量%以上である。また独立気泡の量が98容量%より大では、非水系電解液含浸後十分な強度が得られにくい。従って、この独立気泡体積分率の上限は、98容量%であり、好ましくは97容量%である。この独立気泡の量は、ASTM-D2856に記載のエアピクノメータ法による連続気泡率の差分として求めることができる。すなわち、発泡体比重とバルクポリマーの比重から発泡体の空孔率が求められ、エアピクノメータによる発泡体の連続気泡体積の測定から独立気泡体積を評価することができる。また、本発明の複合高分子固体電解質の製造に用いるポリマー発泡体として、前記の独立気泡以外に貫通孔や表面に解放孔を持つ材料も使用可能であるが、これらの部分に含浸された電解液は液漏れを生じやすく、これらの部分は含有されないことが好ましい。これらの貫通孔や開放孔の体積は5%未満であることが好ましい。これら独立気泡を除く空孔部の含量は前記の独立気泡容積分率に含めない。本発明の複合構造における独立気泡ドメインの断面形状として、円形、楕円形、等どのような形状であってもよく特に制約はない。その発泡体の独立気泡サイズは使用する用途に応じて適する範囲が変化するため限定されないが、通常

は、平均径が100ナノメートルから100 μ mであり、さらに好ましくは、1 μ mから50 μ mの範囲である。

このうち平均径が1 μ m～50 μ mの独立気泡の体積が、ポリマー発泡体中の独立気泡全体積に対して60容量%以上含有されることが好ましい。また、50 μ m以上の平均径の独立気泡体積が独立気泡全体積の40容量%未満であることが好ましい。また、ポリマー発泡体の発泡倍率(expansion ratio)(発泡体体積/発泡前のポリマー体積)としての下限は1.05倍、好ましくは1.25倍、さらに好ましくは1.66倍である。また発泡体の発泡倍率の上限は50倍であり、好ましくは33倍である。

本発明の製造方法により、独立気泡性ポリマー発泡体を非水系電解液で含浸することによって、電解質およびその非水系溶媒がポリマー中に含入されて、ポリマーと、電解質及びその非水系溶媒とからなるイオン伝導性高分子固体電解質に変換される。また、予めポリマー発泡体中に電解質及びその非水系溶媒を含有させた固体電解質を、さらに非水系電解液と接触させることによって、電解質、非水系溶媒を追加、置換して固体電解質を得ることができる。この非水系電解液はポリマーを実質的に溶解しないことが必要であり、非水系溶媒の種類はポリマーとの組み合わせで適宜選択することができる。本発明における電解液として、電解質および非水系電解質溶媒を構成要素としてこの混合物を用いる場合のほかに、

液体電解質のみを用いることも可能である。

また、本発明の非水系複合高分子固体電解質は、電気化学的安定性に優れた材料を用いることによって、金属リチウム電極基準で1～3 Vの電位範囲に本質的に酸化還元を起こさないように製造することが好ましい。この電気化学的安定性はサイクリックボルタンメトリー法で評価する。具体的には、高分子固体電解質を電気化学的に不活性な電極（本発明ではステンレス電極）を作用極に、金属リチウムを対極及び参照極として電池を構成し、作用極の電位走査を行い、酸化還元による電流波形を観測する。この電流値が、バックグラウンドである電極界面の電気二重層容量における酸化波または還元波の電流値の2倍以下の電流値である電位領域（即ち、酸化または還元による電流ピークのない領域）が電気化学的に安定な領域と規定する。また、参照極に金属リチウム以外の電極を用いて測定した電位を金属リチウム基準の電位に変換することもできる。本発明の複合高分子固体電解質は1～3 V（金属リチウム基準）の範囲で電気化学的な酸化還元を起こさない、すなわち安定であることが好ましい。さらに好ましくは0.7 V～4.0 V（対金属リチウム電位基準）の範囲で電気化学的に酸化還元を起こさない材料を用いる。電気化学的安定性の電位範囲の下限が1 V（対金属リチウム電位基準）以上の場合、電気化学的に高分子固体電解質が還元されるため、また電位範囲の上限が3 V（対金属リチウム電位

基準) 以下である場合は高分子固体電解質が酸化されやすくなるため、好ましくない。

このように本発明の高分子固体電解質は上記の電気化学的に安定な材料であることが好ましく、このためには高分子固体電解質の構成要素であるポリマー材料、電解質、電解質溶媒のすべてが電気化学的に安定であることが好ましいが、この一部に電気化学的に不安定な材料を含有して製造された高分子固体電解質としては上記の電気化学的に安定な電位範囲を持つ場合もある。

以下本発明を構成するポリマー材料、電解質、電解質溶媒について順次説明する。

本発明に使用されるポリマー発泡体のポリマー材料は、電解質を固溶可能な材料であり、通常の高分子固体電解質に使用される材料を用いることができる。たとえば、J. R. マッカーラム、C. A. ビンセント編、ポリマーエレクトロライトレビュー、エルゼビアサイエンス出版、NY発行(1987年)やF. M. グレー著、ソリッドポリマーエレクトロライト、VCHパブロッシャーズ、NY発行(1991年)等に記載の材料が利用できる。この例として、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシド共重合体などのアルキレンエーテル系ポリマー、ポリアルキレンチオエーテル、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-スチレン共重合体などのニトリル系ポリ

マー、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンーヘキサフルオロプロピレン共重合体、パーフルオロビニルエーテルービニリデンフロライド共重合体、テトラフルオロエチレンービニリデンフロライド共重合体、ヘキサフルオロプロピレンオキシドービニリデンフロライド共重合体、ヘキサフルオロプロピレンオキシドーテトラフルオロエチレンービニリデンフロライド共重合体、ヘキサフルオロプロピレンーテトラフルオロエチレンービニリデンフロライド共重合体、フルオロエチレンービニリデンフロライド共重合体などのフッ化ビニリデン系ポリマー、ポリフォスファゼン、ポリジメチルシロキサン誘導体、脂肪族ポリエステル、脂肪族カーボネート、ポリ（スルフォエチルメタクリレート）又はその塩、カルボキシブタノキシルエチルメタクリレート又はその塩、ナフィオン（米国・デュポン社製樹脂の商品名）、フレミオン（日本・旭ガラス株式会社製樹脂の商品名）などの市販の樹脂を用いることができる。これらポリマーのうち、前記の電気化学的安定性に優れた材料であることが好ましく、このためにポリマー中にイオン性基を含有せず、かつ移動性水素を含有しないポリマーが好ましい。特に、ポリフッ化ビニリデンやフッ化ビニリデン系共重合体などのフッ化ビニリデン系ポリマーは電気化学的安定性に優れ、本発明の複合高分子固体電解質の製造に用いる独立気泡性ポリマー発泡体の材料として用いると、高いイオン伝導度を示すため好ましい。

ポリマー中にイオン性基を含有することによって、ポリマーによってはポリマーの吸湿性が増加する場合があります、このようなポリマーを用いた複合高分子固体電解質では水の含量が増加するため電気化学的安定性が低下する。また、ポリマー中にイオン性基を含有することによって、ポリマーによっては、非水系電解液の含浸性が低下するので複合高分子固体電解質のイオン伝導度が低くなる。

また、ポリマー中にカルボン酸基、スルホン酸基、水酸基、N-H基などの移動性水素（プロトン性水素）を含有する場合、還元反応や還元反応に伴う副反応にによって高分子固体電解質としての電気化学的安定性が低下する。

本発明に用いるポリマーの分子量は、ポリマーの種類によって変るが、分子量1,000～1,000万の範囲であることが好ましい。特にフッ化ビニリデン系ポリマーの場合、分子量5,000～200万であることが好ましく、1万～100万の範囲であることが更に好ましい。

上記のポリマーからのポリマー発泡体の製法としては、各種の公知の方法が採用可能であり、たとえば、ポリマー成型体に発泡剤を含浸又は圧入した後、常圧又は減圧で加熱して、発泡剤のガス化、分解により発生したガスにより発泡体を成型する方法により発泡体を作製することができる。また、予めポリマー成型時に発泡剤を含有させた後発泡させる方法などで得ることもできる。この発泡体作製における加熱温度、

時間、圧力(減圧度)は、ポリマーの種類、発泡剤の種類、目的とする発泡体の独立気泡の体積分率、独立気泡の形状及び密度に依存して変るが、加熱温度は、該ポリマーの融点付近で発泡剤のガス化による発泡変形が可能な範囲である。この加熱方法として、熱ロールに接触させて加熱する方法、抵抗加熱炉や赤外線加熱炉などの加熱炉を用いて熱対流や輻射熱により加熱する方法、マイクロ波や高周波エネルギー、レーザー光などの照射により加熱する方法などを用いることができる。また、炭酸ガスなどを発泡剤として超臨界状態でポリマーに含有させた後常圧雰囲気に出すことによって発泡体を作製することもできる。

例えば、ポリマー発泡体にフッ化ビニリデン系ポリマーを用いて発泡体を製造する場合、日本国特公平4-57704号記載の方法を用いることができる。すなわち、ポリマーを熔融成型して得られた成型体を1)電子線照射、 γ 線照射などの輻射エネルギー照射、2)ラジカル架橋、あるいは3)アルカリ処理などによって部分架橋させた後ハロゲン系化合物、炭化水素などの発泡剤を含浸させ、ついで加熱などの方法で発泡させ発泡体を得ることができる。発泡剤の具体的な例としては、フロン134a、超臨界状態の炭酸ガス、トルエンなどを挙げることができる。フロン134a、超臨界状態の炭酸ガスは加圧下で含浸させる。また、発泡体成型後にも前記の電子線照射、 γ 線照射、ラジカル架橋、アルカリ処

理などを行うことができる。

また、本発明の複合高分子固体電解質を電池の電極間セパレータなどに利用する場合は、ポリマーが架橋された構造を持つことが、高温において電池の電極間の短絡を抑制する効果を有し好ましいものとなる。本発明においては、高分子架橋が上記ポリマー分子間によるものであり、架橋性モノマー単位を含まないことが好ましい。

もし、架橋性モノマーをポリフッ化ビニリデン樹脂中に共存させて重合架橋すると、残存するモノマーの存在により電極界面での還元重合や、電解酸化又は電解還元分解が起こり、又これらの反応による生成物が副反応を生起し、これによって電流効率低下、電極界面の構造破壊などを引き起こし電池性能低下を招くことになり好ましくない。この残存モノマーを除去することは可能であるが、高分子固体電解質製造工程が煩雑となり好ましくない。また、この架橋性モノマー単位を含有する高分子固体電解質において架橋性モノマー単位の種類によっては、電気化学的副反応や微量の水分によっても加水分解を起こすなど好ましくない。

本発明の複合高分子固体電解質に用いるポリマーの架橋方法としては、例えば、電子線、ガンマ線、X線、紫外線、赤外線などの輻射エネルギー照射、ラジカル開始剤を含有させて反応架橋させる方法、アルカリ処理（脱HF）処理後生成する二重結合により反応架橋させる方法、などを用いること

ができる。

このうち電子線照射は量産性に優れ、工程管理が容易であるため好ましい。電子線照射を用いる場合の架橋条件として、この照射量が充分でない場合架橋効果が充分でなく、照射量が多すぎる場合ポリマーが分解してしまい、また生産性の観点からも好ましくない。この照射量は5 Mrad ~ 100 Mradであることが好ましい。またガンマ線照射を用いる場合は、電子線照射での照射線量に準じた照射線密度及び照射時間で照射を行う。

この架橋構造形成は、リニアポリマー可溶性有機溶剤への溶解性により確認することができる。つまり、架橋構造が形成されたポリマーは可溶性有機溶剤に溶解しない成分を有し、完全には溶解しないことから架橋構造形成を判別することができる。このリニアポリマー可溶性溶剤は、ポリマー種類により異なるため限定されないが、ヘキサフルオロプロピレンービニリデンフロライド共重合体の場合、N-メチルピロリドン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、アセトン、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミドなどの溶剤を用いることができる。

本発明の複合高分子固体電解質のポリマーマトリックスには、上で述べた架橋ポリマーセグメントとともに未架橋ポリマーセグメントを含んでおり、架橋ポリマーセグメントは該

可溶性溶剤に溶解せず、未架橋ポリマーセグメントは該溶剤に溶解することにより判別することができる。この判別方法として、たとえばフッ化ビニリデン系ポリマーの場合、溶剤としてN-メチルピロリドンを用いて浸漬させ、100℃に2時間保持して未架橋成分を溶解させ、架橋ポリマーからなる固形分を溶剤から引き上げ、アセトン、メタノールで洗浄乾燥後のポリマー重量（架橋ポリマーセグメント）から架橋ポリマーセグメントの重量比を求めることができる。本発明の高分子固体電解質において、この架橋ポリマーセグメントの重量比、すなわち（架橋ポリマーセグメント重量）／（架橋ポリマーセグメント＋未架橋ポリマーセグメント）が0.2～0.8であることが好ましい。この重量比が0.2未満では、架橋ポリマーセグメントの効果が低下する。本発明の複合高分子固体電解質のポリマーマトリックスに架橋ポリマーセグメントとともに含まれる未架橋ポリマーセグメントは、後で述べる電池形成において固体電解質と電極の密着性を高める効果を持ち、これによって電池構造体の強度および電池性能が高められる。架橋ポリマーセグメントの重量比が0.8を上回る場合では未架橋ポリマーセグメントの効果が乏しくなり、電池性能も低下する。

本発明の固体電解質の形状としてシート形状、球状、ファイバー形状など種々の形態が可能である。

本発明の複合高分子固体電解質をシート状として、例えば

非水系電池のセパレーターとして使用する場合、その膜厚は使用する電池の種類により適性の範囲が異なるので一概には限定されるものではないが、一般的には $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 程度のものが好ましい。 $5 \mu\text{m}$ 以下では強度が不足し、また電池を組み立てたときに電極間でショートしやすくなる。また $500 \mu\text{m}$ 以上では膜全体の実効電気抵抗が高くなりすぎるうえ、電池としての体積当たりのエネルギー密度が小さくなる。

一方、非水系電解液を発泡体に含浸させる工程で、使用するポリマー発泡体と電解液にもよるが、原料シートの面積が含浸前と比べて著しく膨張または収縮することがあり作製工程上問題となることがある。すなわちこの現象はシートを連続的に非水系電解液で含浸するプロセスにおいて送り速度の設定が困難になるばかりでなく、電池として組み立てたのちに含浸すると応力が発生して電解質のひび割れが起こる、電池として使用している間に電解液が蒸発または流出した場合、固体電解質の収縮によって短絡がおこる危険性もある、などの問題があった。

この問題は、ポリマー発泡体シートを電子線照射または／および延伸することによって、ポリマー発泡体シートが、電子線照射によって形成された架橋構造を有する架橋ポリマーセグメントを包含する構造と、該ポリマー発泡体シートが延伸された形状である構造とから選ばれる少なくとも1つの構造を有するようにすれば、電解液を含浸させても面積の変化が

小さい高分子固体電解質を作製することができる。

本発明のシート形状の高分子固体電解質の製造に用いられるポリマー発泡体は、発泡倍率が大きい場合には電解液の含浸によって面積が収縮する性質があるが、電子線照射によってこの収縮を抑えることができる。また発泡倍率が小さい場合、非水系電解液含浸によって膨張する性質を有する。そこで、発泡倍率、延伸処理、電子線照射量を選ぶことによって非水系電解液を含浸させる際の膨張収縮を調整することができる。

ここで用いるポリマー発泡体の延伸方法については特に限定はされないが、例えば日本化学会編、化学便覧応用化学編 1（プロセス編）p. 643、丸善（株）発行、1986年に記されているような一軸、逐次二軸、同時二軸など各種の公知の方法を採用することができる。

一般に延伸をかけたポリマーは、電解液含浸でポリマーが軟化する際に、元の大きさに戻ろうとする性質がある。これを利用して、あらかじめ適当な倍率で二軸方向に引き延ばしておけば、膨潤による面積増大と相殺させることで電解液含浸による面積増大を最小限にとどめることができる。また一軸延伸したポリマーは電解液含浸でポリマーが軟化する際に、延伸方向には収縮、延伸方向に対して垂直な方向には膨張する性質がある。ポリマーは含浸によって縦横ともに長さが増化するが、あらかじめ適当な方向と倍率で一軸延伸しておく

ことによって、面積変化を抑制することができる。

以上述べた電子線照射と延伸は単独あるいは組み合わせて用いることができ、電子線照射量、延伸倍率は発泡体ポリマーへの電解液含浸量とのバランスで決定される。

電子線照射および／または延伸をおこなって得られたシート形状発泡体ポリマーは、非水系電解液の含浸工程後、電池の固体電解質として用いるに十分な伝導度を有する状態、すなわちイオン伝導度として $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 以上を有する場合において、含浸前の面積と比較して 50% から 200% の範囲、好ましくは 70% から 170%、さらに好ましくは 90% から 150% に範囲であることが望ましい。以上の方法により、電解液の含浸前後の寸法変化の小さい、シート形状の高分子固体電解質が得られる。

本発明において使用される非水系電解液は、通常電解質を非水系電解質溶媒に溶解した溶液である。ただし、電解質そのものが流動性を有し、液状の性質を有する場合、電解質溶媒なしで、電解質単独で非水系電解液として使用することができる。

次に、本発明において使用される非水系電解液に含有される電解質としては、無機塩、有機塩のいずれも使用可能である。この例としては、テトラフルオロホウ酸、過塩素酸、ヘキサフルオロリン酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ化水素酸、塩素酸、臭素酸、ヨウ素酸などの無機酸、トリフルオロメタンスルホン酸、フルオロプロピルスルホン酸、ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド酸、酢酸、トリフルオロ酢酸、プロピオン酸などの有機酸の塩が挙げられる。さらにこれらの塩の混合物も電解質として使用可能である。この塩の電解質カチオンとしてアルカリ金属、アルカリ土類金属、遷移金属、希土類金属、アンモニウムイオンなどを単独または混合状態で用いることができる。このカチオン種は使用する用途によって異なる。たとえば、本発明の高分子固体電解質を用いてリチウム電池として利用する場合は、添加する電解質としてリチウム塩を用いることが好ましい。この例としては LiCl 、 LiBr 、 LiSCN 、 LiClO_4 、 LiNO_3 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{HC}=\text{CH}_2)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_4\text{H}_9-\text{HC}=\text{CH}_2)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}(\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_3-\text{HC}=\text{CH}_2)_4\text{B}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_6\text{F}_{13}\text{SO}_3$ 、 $\text{LiC}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3$ 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CH}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiOOC

$(CF_2)_3COOLi$ 、 $LiSO_3(CF_2)_3SO_3Li$ 等を挙げることができる。特に、本発明をリチウム二次電池の固体電解質として利用する場合、正負極間の電位差が大きく、広い電位領域を使用するため、電気化学的に安定なリチウム塩が好ましく、この例として、 CF_3SO_3Li 、 $C_4F_9SO_3Li$ などのフッ素スルホン酸リチウム塩、 $(CF_3SO_2)_2NLi$ に代表されるスルホニルイミドリチウム塩、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 等を挙げることができる。

ポリマー発泡体に含浸させる電解液の電解質溶媒として、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状カーボネート化合物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートなどの鎖状カーボネート化合物、テトラヒドロフラン、メチルテトラヒドロフラン、などのエーテル化合物、γ-ブチラクトン、プロピオラクトン、酢酸メチルなどのエステル化合物、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル化合物などの低分子有機化合物、ジグライムやテトラグライムなどのオリゴエチレンオキシドおよびこれらの誘導体を用いることができる。これらのうちカーボネート化合物、およびエステル化合物は電気化学的安定性に優れるためリチウム電池に好ましい。また、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシドなどの脂肪族ポリエーテル、ポリビニデンフロ

ライド、ビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ素系ポリマー、ポリアクリロニトリル、脂肪族ポリエステル、脂肪族カーボネートなどのポリマーを上記の電解質溶媒に溶解した溶液を電解質溶媒として利用することもできる。本発明の複合高分子固体電解質を得る有利な方法は、以上説明した電解質およびその溶媒を、独立気泡を含むポリマー発泡体に含浸させることであるが、この際これに追加して他の電解質溶媒を添加することができる。また、前記したように、本発明において、電解質溶媒を使用せず液状電解質のみを電解液として用いることもできる。

本発明の複合高分子固体電解質は、たとえば、ポリマー発泡体を、電解質をその溶媒に溶解して得た溶液に適当な温度で浸漬して、該ポリマーに電解質と電解質溶媒を含浸させることにより製造することができる。この方法は操作的に簡易であるため好ましい方法である。

本発明においては、上記したように、ポリマー発泡体が架橋ポリマーセグメントを有することにより、強度、高温安定性に更に優れた複合高分子固体電解質を得ることができる。本発明において樹脂の架橋は必ずしも必要ではないが、架橋によって高分子固体電解質中の電解質と電解質溶媒の含量を広い範囲で選択できる。とくに電解質と電解質溶媒の含量が高い場合においても、架橋ポリマーセグメントを有するポリマー発泡体を用いることにより固体状を保つことができ高分

子固体電解質として使用できるため好ましい。

含浸温度は、上記した電解質および電解質溶媒の組み合わせや、浸漬する時間によって変更できることはもちろんであるが、室温程度の低温では長時間の含浸でも固体ポリマーマトリックスへの含入が不十分であるため得られた高分子固体電解質の伝導度が低く、また融点に近い高温ではポリマー発泡体に変形または電解液に溶解してしまうため、含浸工程は35℃以上200℃以下、望ましくは50℃以上180℃以下、さらに望ましくは60℃以上150℃以下でポリマーが電解液で膨潤し得る温度範囲で行われる。

また、ポリマー発泡体に非水系電解液を含浸する方法として、ポリマー発泡体の膨潤剤を含有する電解質の非水系電解質溶媒溶液にポリマー発泡体を浸漬して該発泡体に効率良く混合溶液を含浸、拡散させる方法がある。上記の方法を用いると、含浸を比較的低い温度で行ったり、含浸時間の短縮を図ることができる。この際、ポリマー発泡体を実質的に溶解しないように溶液組成、温度、含浸時間などの処理条件を選んで含浸を行う。

更に、上記のように、ポリマー発泡体の膨潤剤を含有する電解質の非水系電解質溶媒溶液を用いて、ポリマー発泡体に非水系電解液の含浸を行った際には、例えば以下のような方法で、得られた複合高分子固体電解質から膨潤剤の少なくとも1部を除去することができる。即ち、膨潤剤が電解質溶媒

に比較して低沸点の化合物である場合、複合高分子固体電解質に減圧および／または加熱処理を施すことにより、沸点の差によって選択的に膨潤剤を除去することができる。この際膨潤剤の除去量は処理条件（減圧度、温度、時間）によって調節することができる。また、膨潤剤の沸点が電解質溶媒の沸点に近い場合、電解質溶媒も高分子固体電解質から同時に除去される。この際、電解質溶媒含量が低い高分子固体電解質に電解質溶媒を追加で含浸して高分子固体電解質として用いることができる。また、膨潤剤と電解質の非水系溶媒溶液を含浸したポリマー発泡体を、更に膨潤剤を含まない電解質の非水系溶媒溶液に浸漬して、膨潤剤の少なくとも一部を電解質の非水系溶媒溶液で置換することもできる。この方法では、置換する電解液または非水系溶媒の溶媒量、温度、時間によって複合高分子固体電解質に残存する膨潤剤量を調節することができる。さらに膨潤剤含量を低減するためには、複数回上記の溶媒置換処理を行うことが好ましい。

前記の膨潤剤は電気化学的に反応しない分子であることが好ましく、この場合そのまま電解質溶媒として高分子固体電解質に含有させて用いることができる。電気化学的に反応する分子の場合、含浸後高分子固体電解質からこれらの分子を上記の方法や抽出、蒸留などの方法で除去して用いられる。本発明の複合高分子固体電解質における膨潤剤含量は高分子固体電解質全体の5重量%以下であることが好ましい。

上記の方法の具体例として、ポリフッ化ビニリデンおよびフッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのフッ化ビニリデン系ポリマー発泡体を使用する場合にポリマー発泡体の膨潤剤を含有する電解質の非水系溶媒溶液を用いる含浸方法について説明する。ポリマー発泡体の膨潤剤として例えばアセトン、メチルエチルケトンなどのケトン化合物、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状化合物、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル化合物などを用い、この膨潤剤を含有する電解質の非水系溶媒溶液を調製し、これにポリマー発泡体を浸漬してこの溶液をポリマー発泡体に含浸させる方法、予めポリマー発泡体の膨潤剤をポリマー発泡体に含浸させた後電解質および非水系溶媒を含浸させる方法のいずれも可能である。このポリマーの膨潤剤又は膨潤剤を含む電解液をポリマー発泡体に含浸させる含浸条件としては、含浸温度が室温以上100℃以下であり、含浸温度で膨潤剤及び／又は電解質溶媒の蒸気圧が比較的高い場合には密閉した容器を用い常圧または加圧下で行う。電解質溶媒にエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどの環状カーボネートやγ-ブチロラクトンなどの環状エステルを用いれば、これらが高沸点であるため、低沸点の膨潤剤を上記した方法により除去することができる。以上のようにして本発明の複合高分子固体電解質を製造することができるが、本発明の複合高分子固体電解質の製造方法はこれに限定されるものでな

い。

本発明の複合高分子固体電解質は、イオン伝導度が高く、柔軟性、加工性、機械的強度に優れ、電気化学的安定性が高いため、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、空気電池、光化学電池などの電池、電気二重層キャパシター、電気化学センサー、エレクトロクロミック表示素子、など種々の電気化学装置に応用可能である。

これら電気化学装置は、少くとも2以上の電極が本発明の複合高分子固体電解質を介して配設されて形成される。

次に、本発明の複合高分子固体電解質を用いた電気化学装置の代表的な例としての電池について説明する。本発明の電池は本発明の複合高分子固体電解質を介して、正極および負極が配設された構造を有するものである。

たとえば電池がリチウム電池の場合、高分子固体電解質中にリチウム塩が含有されることが好ましく、電解質としてリチウム塩を用いることが好ましい。この際、電池の正極、および負極として、リチウムの吸蔵放出が可能な物質を用いる。この正極物質として、負極に対して高い電位を有する材料を用いる。この例としては、 $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{NiO}_2$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_2$ ($0 < x < 1$ 、MはCo、Ni、Mn、Feの混合体を表す。)、 $\text{Li}_{2-y}\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < y < 2$)、結晶性 $\text{Li}_{1-x}\text{V}_2\text{O}_5$ 、アモルファス状 $\text{Li}_{2-y}\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 < y < 2$)、 $\text{Li}_{1.2-x}\text{Nb}_2\text{O}_5$ ($0 <$

$x' < 1$ 、2) などの酸化物、 $Li_{1-x}TiS_2$ 、 $Li_{1-x}MoS_2$ 、 $Li_{3-x}NbSe_3$ ($0 < x < 3$) などの金属カルコゲナイド、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリアセン誘導体、ポリアセチレン、ポリチエニレンビニレン、ポリアリレンビニレン、ジチオール誘導体、ジスルフィド誘導体などの有機化合物を挙げることができる。

また負極として、上記正極に対して低い電位を有する材料を用いる。この例として、金属リチウム、アルミ・リチウム合金、マグネシウム・アルミ・リチウム合金などの金属リチウム、 $AlSb$ 、 Mg_2Ge 、 $NiSi_2$ などの金属間化合物、グラファイト、コークス、低温焼成高分子などの炭素系材料、 SnM 系酸化物 (M は Si 、 Ge 、 Pb を表す)、 $Si_{1-x}M'yO_z$ (M' は W 、 Sn 、 Pb 、 B などを表す)の複合酸化物、酸化チタン、酸化鉄などの金属酸化物のリチウム固溶体、 Li_7MnN_4 、 Li_3FeN_2 、 $Li_{3-x}Co_xN$ 、 $Li_{3-x}Ni_xN$ 、 $Li_{3-x}Cu_xN$ 、 Li_3BN_2 、 Li_3AlN_2 、 Li_3SiN_3 の窒化物などのセラミックス等が挙げられる。ただし、リチウムイオンを負極で還元して金属リチウムとして利用する場合は、導電性を有する材料であればよいので、上記に限定されない。

本発明の電池に用いる正極及び負極は上記の材料を所定の形状に成型加工する。電極の形態として、連続体または粉末材料のバインダー分散体のいずれも使用可能である。前者の

連続体の成型方法として、電解、蒸着、スパッタリング、CVD、熔融加工、焼結、粉体圧縮成型などが用いられる。また、後者の方法は、粉末状の電極材料をバインダーとともに混合して成型する。このバインダー材料としては、前記のポリマー発泡体材料に用いられたフッ化ビニリデン系ポリマーのみならず、スチレン・ブタジエン系ラテックス、テフロン系ラテックスなどのポリマーよりなる未発泡体材料や、金属などが用いられる。このバインダーに重合性モノマーや架橋剤を添加することができ、成型後重合、架橋させることができる。また本発明の複合高分子固体電解質を粉末状としたものをバインダーとして利用することができる。バインダーの強度向上、変性などの目的で電子線、γ線、紫外線、赤外線などの輻射エネルギーを照射することができる。正極または負極の電子移動を行うために、電極に電気抵抗の低い材料で集電体を設けることができる。上記の方法で電極を作製する際にはこの集電体を基板として用いる。そして、正極／本発明の複合高分子固体電解質／負極の構造、または正極／非水系電解液含浸前の独立気泡を有するポリマー発泡体／負極の構造で構成した後に非水系電解液を含浸させて電池を作製することができる。

通常、電解液、または電解液を単に含浸したポリマーを用いた従来型の電池では、電極内部に電解液を保持させて利用されるが、長期使用や保存条件によって電極中の電解液含量

不均一化、含量低下が起こり、それに伴って電極からのイオン移動が制限され、電池性能が低下する。特に長期使用を行う二次電池においては、この問題は顕著であり、電池の寿命は低下する。また、これらの電池性能の低下のみならず、電極からの滲みだしにより電解液が電池外部に流出する恐れがあり問題となっていた。

これらの問題を解決するために、本発明の他の 1 つの態様によれば、微粒子状電極材料および独立気泡性ポリマー発泡体をバインダーとして含有する電極が提供される。次にこの電極のポリマー発泡体に非水系電解液を含浸膨潤させて保液性に優れた電極を得ることができる。具体的には、たとえば、ポリマー発泡体粒子またはポリマー発泡体成型体の粉碎物と微粒子状電極材料の混合物を成型して電極を形成する方法や、微粒子状電極材料と発泡前の樹脂バインダーの混合物を成型加工した後樹脂バインダーを発泡させる方法で電極を作成し、この電極に非水系電解液を含浸膨潤させて電池用電極とすることができる。

本発明の電極は、微粒子状電極材料および樹脂バインダーから構成され、この樹脂バインダーが独立気泡性ポリマー発泡体よりなる。本発明の電極は、従来構造の電極に比較して電解液の保持性に優れ、電解液流出が少なく、この電極に電解液を含浸させて電池用電極とし、それを電池に用いると優れた性能の電池が得られる。この電池用電極の電極バインダ

一中の独立気泡部には電解液が充填されており、従来の電極に用いられた貫通孔構造のものとは異なり、電解液は独立気泡構造で封止されているので、流出が起こりにくい。また、電解液のバッファー体としても機能していることが考えられる。

この電極における独立気泡性ポリマー発泡体である樹脂バインダー中の独立気泡の体積は、電解液含浸前の該バインダーの体積に対し 5 ～ 90 % であることが好ましく、この電極に電解液を含浸させて電池の電極として用いることができる。独立気泡体積 5 % 未満では効果が不十分である。また 90 % より大きい体積分率では電極厚が大きくなるため電池とした場合の体積当りのエネルギー密度が低下し、又、電解液含浸後の強度が低下し、電気抵抗が増大する傾向にある。本発明の電極に用いるバインダーの独立気泡の体積分率は、更に好ましくは 85 % 以下であり、特に好ましくは 80 % 以下である。この独立気泡は、周囲が樹脂で封止された構造または周囲が樹脂または微粒状電極材料で封止された構造の両方を含むものである。また、本発明の電極に用いる独立気泡性ポリマー発泡体として、貫通孔をも含有した材料も使用可能であり、この貫通孔含量は前記の独立気泡体積分率に含めない。一方、本発明の電極における微粒状電極材料の体積は電極全体の 20 % ～ 70 % の範囲が好ましい。

この電極に用いる独立気泡性ポリマー発泡体の独立気泡の

形状としては、その独立気泡断面の形状が、円形、楕円形、角形などいずれでもよい。そのサイズは使用する用途に応じて変るが、独立気泡の長径と短径の平均値としてのサイズは、通常は0.1から100 μ mであり、さらに好ましくは、1 μ mから50 μ mの範囲である。

この電極におけるバインダーに、電解液を含浸すると、電解質および電解質溶媒がポリマー中に含入されてポリマー、電解質、溶媒からなるイオン伝導性材料に変換される。また、電解液含浸に先だって樹脂バインダー中に電解質及び／又は電解質溶媒を含有させておき、更に電解液を含浸させることによって電解質、溶媒を追加、置換することができる。この電解質溶媒はポリマーを実質的に溶解しないことが必要であり、この要件を満足する種々のポリマーおよび溶媒の組み合わせを用いることができる。得られた電池用電極をリチウム電池、リチウムイオン電池として使用する場合は、電解液としてリチウム塩を溶解した非水系溶媒溶液が用いられる。この電極の樹脂バインダー材料は、本発明の複合固体電解質に使用されるポリマー発泡体のポリマー材料として上に記載した材料である。

このバインダーの製造は、たとえば、ソリッド形態のポリマー成型体に発泡剤を混合した後、加熱、減圧などによる発泡剤のガス化、分解により発生したガスにより発泡体を形成する方法、予めポリマー成型時に発泡剤を含有させた後発泡

させる方法など前記のポリマー発泡体の製造方法に準じて行なう。この発泡体形成時または成型後に重合性モノマーや架橋剤を含有させ、モノマーの重合や架橋を行ったり、電子線やガンマ線、紫外線によってポリマーの架橋を行うことが可能であり得られた発泡体の強度を高めることができる。

また、電極のバインダーにおいては、電極活物質の電子移動を促進するため、導電性フィラーを樹脂バインダーに含有させることができる。この導電フィラーとして、カーボンブラック、アセチレンブラック、グラファイトなどの炭素材料系フィラー、金属系フィラー、導電性セラミック系フィラーを用いることができる。

本発明の複合高分子固体電解質は、電極／複合高分子固体電解質／電極の構造で積層した形で電池に組込んで用いる際には、電極間のセパレータとしても機能する。この場合に使用されるポリマー発泡体には架橋構造を有するフッ化ビニリデン系ポリマーが含有されていることが好ましい。

電池の形態は、リチウム電池の場合、正極と負極が本発明の複合高分子固体電解質を介して配設される構造を有する。例えば、それぞれシート状の正極／本発明の複合高分子固体電解質／負極よりなる単位を順次積層してシート状やロール状構造とすることができる。また、電池単位の電極同士を並列または直列に接続した組電池とすることも可能である。一般に、固体電解質電池の場合、直列接続数によって電圧を増

加させることができる特徴を有する。また、複合高分子固体電解質と電極間に界面密着性や界面抵抗低減などの目的で複合高分子固体電解質以外のイオン伝導体を接合することもできる。必要があれば電池電極に電流の取り出し、導入のための外部端子接続部材、または電流電圧制御素子や、あるいは電池単位・積層体の吸湿防止および構造保護などのための保護層を設けることができる。

本発明の複合高分子固体電解質は、イオン伝導度が高く、柔軟性、加工性、機械的強度に優れ、電気化学的特性の安定性が高いため、上記のリチウム電池、リチウム二次電池のみならず、光電気化学電池、電気化学センサー、電気二重層キャパシターなど種々の電気化学素装置に応用できる。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例及び比較例によって、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。

以下の実施例及び比較例において、電子線の照射は、日本国、日新ハイボルテージ（株）製キュアトロン EBC-200-AA2を用い、加速電圧200kV、電流20mAにて室温で行った。

また、以下の実施例及び比較例において、複合高分子固体電解質の液相ドメインの体積分率の測定及び酸化還元安定性の評価は、以下の方法で行った。

(i) 複合高分子固体電解質の液相ドメインの体積分率の測定：

複合高分子固体電解質シートを液体窒素により凍結させ、剃刀で、互いに直交する3平面〔X、Y、Z座標のX-Z平面、Y-Z平面及びX-Y平面（X-Z平面とY-Z平面は該シートの厚み方向に沿っている）〕に沿って切断し、上記X-Z平面、Y-Z平面及びX-Y平面にそれぞれ対応する第1、第2及び第3の断面を有するサンプルを得た。得られたサンプルの第1、第2及び第3の断面を反射光学顕微鏡〔オリンパスBH-2型金属顕微鏡、日本国オリンパス光学（株）製〕にて観察した。サンプルの第1、第2及び第3の断面について、連続固相ドメインに分散した液相ドメインの

断面を調べて、サンプルの各断面の面積に占める、液相ドメインの断面の合計面積のパーセンテージを求めた。サンプルの該3つの断面のそれぞれについて求められた液相ドメインの合計面積のパーセンテージを求めて、この平均値を高分子固体電解質の液相ドメインの体積比(%)とする。

(ii) 酸化還元安定性の評価

複合高分子固体電解質の片面をステンレスシートで覆い、もう片面を半分ずつ2枚の金属リチウムシートで覆い、電気化学セルを得た。ステンレスシートを作用極、2枚の金属リチウムシートをそれぞれ対極及び参照極として、サイクリックボルタンメトリー法にて電位走査を行った。電位走査は、走査速度5 mV/秒、走査電位範囲0~5 V (vs Li/Li⁺)の条件で、HA-303型ファンクションジェネレータ及びHB-104型デュアルポテンショガルバノスタット(共に日本国北斗電工株式会社製)を用いて行った。電位走査の結果について、酸化又は還元により電流ピークが生じたかどうか調べた。酸化又は還元による電流ピークが観察されない場合、複合高分子固体電解質が電気化学的に安定であることを示している。

実施例 1

ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体樹脂(ヘキサフルオロプロピレン含量5重量%)を、押出ダイ温度230℃の押出成形機(日本国東芝機械株式会社製)を

用いた加熱押し出し成形によって、膜厚 $150\ \mu\text{m}$ のシートに成形した。架橋反応を行うために、得られたシートに照射量 $10\ \text{Mrad}$ で電子線照射を行った後、 60°C で真空乾燥して生成した HF ガスを除去した。該シートに更に電子線を照射（照射量 $15\ \text{Mrad}$ ）し、次いで密閉容器内で、フロン HFC 134a と水の混合液（重量比 $99/1$ ）を、 70°C 、 $20\ \text{kg}/\text{cm}^2$ の条件下で 24 時間含浸させた（含液量：6.5 重量%）後取り出して、直ちに 210°C の加熱炉にて 10 秒間 180°C に加熱して、膜厚 $270\ \mu\text{m}$ の白色発泡体（発泡倍率 8 倍）を得た。930 型空気比較式比重計（日本国東芝ベックマン社製）により測定した、独立気泡の発泡体全体に対する体積分率は 87 容量%であった。

該発泡体を、リチウムテトラフルオロボレート（ LiBF_4 ）をエチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）／ γ -ブチロラクトン（ γ -BL）混合溶媒（EC／PC／ γ -BL 重量比：1／1／2）に LiBF_4 濃度 $1\ \text{mol}/\text{l}$ で溶解して得られる非水系電解質溶液に入れ、 100°C の温度で 2 時間含浸・膨潤させて、複合高分子固体電解質を作製した。膨潤後の膜厚は $350\ \mu\text{m}$ であった。

また、該複合高分子固体電解質中の液相ドメインの体積分率は、64.7 容量%であった。具体的には、第 1、第 2 及び第 3 の各断面における、それぞれの断面積に対する液相ド

メインの合計断面積の割合は、65%、65%、及び64%であった。サンプルの第1、第2及び第3の断面のそれぞれにおいて、連続固相ドメインに均一に分散しており、且つ各ドメインの長径と短径の平均値としての平均粒径が5~15 μm である液相ドメインが観察された。尚、第1、第2及び第3の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質シードのものと表面と連通した液相ドメインは認められなかった。

該複合高分子固体電解質中の含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子固体電解質における非水系電解質溶液の含量は85重量%であった。

該複合高分子固体電解質をエタノールに4時間、水に1時間浸漬処理し、直径25mmの円盤に打ち抜き、有効面積3.5 cm^2 のメンブランフィルターホルダーに組み込んで、26°C、1atmの静水圧をかけたが、透水は観測されなかった。

また示差熱分析によってガラス転移温度を測定した結果、該複合高分子固体電解質のガラス転移温度は-102°Cであった。電解液含浸前のポリマー発泡体のガラス転移温度は-51°Cであることはあらかじめ分かっていたので、複合高分子固体電解質のポリマー相が電解液で膨張されていることがわかった。

また、サイクリックボルタンメトリー法で、走査電位範囲0~5V (vs Li / Li^+) にて複合高分子固体電解質

の酸化還元安定性を評価したところ、0.5 V 未満の電位領域の還元電流以外、酸化および還元による電流ピークは観測されなかった。従って該複合高分子固体電解質は0.5 V ~ 5 V の範囲で安定であることがわかった。

上記のようにして得られた複合高分子固体電解質の1 cm 角のサンプルの両面を、10 μ m 厚さのステンレスシート（幅6 mm、長さ60 mm）で挟み、積層体を得た。これらのステンレスシートを電極として交流インピーダンス測定（日本国セイコー E G & G 社、398 型インピーダンス測定装置、測定周波数100 kHz ~ 1 Hz）を行いナイキストプロットの複素インピーダンス実部切片からイオン伝導度を算出した結果、イオン伝導度 $2.8 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ であることがわかった。

実施例 2

実施例 1 と同様にして、押し出し成形した膜厚 50 μ m のヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体樹脂（ヘキサフルオロプロピレン含量 5 重量%）シートを作製した。得られるシートに電子線を照射（照射量 10 Mrad）し、実施例 1 と同様にしてフロン HFC 134a を含浸（含液量 5 重量%）させた。含浸させたシートを取り出した後、直ちに 210 $^{\circ}\text{C}$ の加熱炉にて 5 秒間 180 $^{\circ}\text{C}$ に加熱して、膜厚 72 μ m の白色発泡体（発泡倍率 3 倍）を得た。930 型空気比較式比重計（日本国東芝ベックマン社製）により測定

した、独立気泡の発泡体全体に対する体積分率は68容量%であった。

該発泡体を、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF_4) をエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / γ -ブチラクトン (γ -BL) 混合溶媒 (EC / PC / γ -BL 重量比 : 1 / 1 / 2) に LiBF_4 濃度 1 mol / l で溶解して得られる非水系電解質溶液に入れ、100℃の温度で3時間含浸・膨潤させて、複合高分子固体電解質を作製した。含浸後膜厚は120 μm であった。

実施例1と同様にして、複合高分子固体電解質から断面観察用サンプルを切り出し、その第1、第2及び第3の断面を観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は3～12 μm であった。また、第1、第2及び第3の断面の液相ドメインの断面積の割合は、それぞれ、54%、48%、53%であり、これらの結果から複合高分子固体電解質中の液相ドメインの体積分率が51.7容量%であることが分かった。また、第1、第2及び第3の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質のものの表面と連通した液相ドメインは認められなかった。

非水系電解質溶液含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子固体電解質における非水系電解質溶液の含量は74重量%であった。

また、実施例1と同様にして透水量を測定したが、透水は

観測されなかった。

また、実施例 1 と同様にサイクリックボルタンメトリー法により酸化還元安定性を調べた結果、0.7 ~ 5 V の範囲で酸化または還元電流ピークは認められず、電気化学的に安定であることがわかった。

上記のようにして得られたポリマーシートの 1 cm 角のサンプルの両面をステンレスシートで挟み込み積層体とし、このステンレスシートを電極として実施例 1 と同様にして交流インピーダンス解析を行い、ナイキストプロットの複素インピーダンス実部切片からイオン伝導度を算出した結果、イオン伝導度 $3.9 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

また、該複合高分子固体電解質シートの両面にステンレスシートで挟み込んだ状態で両面を熱電対を埋め込んだアルミナ板で押さえ、さらに加熱機を備えた油圧プレス機内に保持した。ステンレスシート電極間の交流インピーダンス測定を行いながら加熱機で積層体を室温から 220℃ まで加熱してインピーダンスの温度依存性を評価した。インピーダンス測定は、日本国日置電気（株）製 LCR メータを用いて、測定周波数 1 kHz で行った結果、室温から 220℃ の温度の範囲で、インピーダンスがなだらかに変化した。

実験終了後アルミナ板およびステンレスシートを分離した結果、複合高分子固体電解質の変形は見られなかった。このことより、少なくとも 220℃ 以下の温度範囲では熔融変形

が起こらず熱寸法安定性に優れることがわかった。

実施例 3

コバルト酸リチウム (LiCoO_2 ; 平均粒径 $10\ \mu\text{m}$) の粉末、カーボンブラック、及びバインダーとしてのポリビニリデンフロライドを、コバルト酸リチウム、カーボンブラック、ポリビニリデンフロライド (乾燥重量) の合計重量に対してそれぞれ 85 重量%、8 重量%、7 重量%となるよう、ポリビニリデンフロライドの 5 重量% N-メチルピロリドン (NMP) 溶液に分散し、得られた混合物を、アルミニウムシート上に塗布乾燥して膜厚 $115\ \mu\text{m}$ の塗膜 (正極) を作製した。

一方、平均粒径 $12\ \mu\text{m}$ のニードルコークス (NC) 粉末にポリビニリデンフロライドの 5 重量% NMP 溶液を均一混合してスラリー [乾燥重量混合比: ニードルコークス (92%)、ポリマー (8%)] を得た。該スラリーを金属銅シート上にドクターブレード法により塗布乾燥して膜厚 $125\ \mu\text{m}$ の塗膜 (負極) を形成した。

実施例 2 で作製した複合高分子固体電解質シートの両面を上記で作製した正極および負極をそれぞれ塗膜表面を複合高分子固体電解質に密着させて挟み込み、 120°C の温度でラミネートして積層体を作製した。それぞれの電極の集電体側からステンレスシート取り出し端子を接続した後、ポリエチレン/アルミニウム/ポリエチレンテレフタレート積層シー

ト（膜厚 $50\ \mu\text{m}$ ）でラミネートしてシート状電池を作製した。この電池の取り出し端子を充放電機（日本国北斗電工株式会社製 101SM 型充放電試験機）に接続して電流密度 $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ で充放電を行った。充電は $4.2\ \text{V}$ の定電位で行った。充電後の電極間電圧は $4.2\ \text{V}$ であった。放電は、電位が $2.7\ \text{V}$ まで低下した時に停止した。初回充放電の電流効率は 80% であり、初回放電量は負極炭素重量あたり $212\ \text{mAh}/\text{g}$ 、2 回目以降の充放電は放電／充電効率は 98% 以上であり、10 回目の放電量は負極炭素重量あたり $195\ \text{mAh}/\text{g}$ であった。この結果、放電、再充電による繰り返し充放電が可能であり、該電池が二次電池として動作することが分かった。

比較例 1

実施例 1 で用いたヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体樹脂（ヘキサフルオロプロピレン含量 $5\ \text{重量}\%$ ）ペレット $10\ \text{g}$ と、アセトン $40\ \text{g}$ 、およびリチウムテトラフルオロボレート（ LiBF_4 ）をエチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）／ γ -ブチラクトン（ γ -BL）混合溶媒（EC／PC／ γ -BL 重量比： $1/1/2$ ）に LiBF_4 濃度 $1\ \text{mol}/\text{l}$ で溶解して得られる非水系電解質溶液 $30\ \text{g}$ 、を混合後 60°C で 6 時間加熱して均一溶液を作製した。該溶液をアルゴンガス雰囲気下でガラス板上に塗布した後、アセトンを蒸発させて高分子

固体電解質シートを作製した。

ガラス板から剥がした高分子固体電解質シートを用い、実施例1と同様にして断面観察用サンプルを切り出し、光学顕微鏡観察により断面を観察した結果、ポリマー相は均一構造であり、粒径 $1\mu\text{m}$ 以上の液相ドメインは観察されなかった。即ち、該高分子固体電解質中の液相ドメインの体積分率は0%であった。

上記の塗布、アセトン蒸発によって得られた高分子固体電解質シート 1cm 角の両面をステンレスシートで挟み込み積層体とし、このステンレスシートを電極として実施例1と同様にして交流インピーダンス解析を行いナイキストプロットの複素インピーダンス実部切片からイオン伝導度を算出した結果、イオン伝導度 $0.9 \times 10^{-3} \text{S/cm}$ であることがわかった。

また、該高分子固体電解質シートの両面にステンレスシートで挟み込んだ状態で両面を熱電対を埋め込んだアルミナ板で押さえ、さらに加熱機を備えた油圧プレス機内に保持した。ステンレスシート電極間の交流インピーダンス測定を行いながら、加熱機で積層体を室温から 110°C まで加熱してインピーダンスの温度依存性を評価した。インピーダンス測定は、日本国日置電気(株)製LCRメータを用いて、測定周波数 1kHz で行った結果、室温から 110°C の温度の範囲で、インピーダンスがなだらかに変化した、 110°C で急激に

抵抗減少が見られた。これと同時に電極間から熔融物のしみが認められ、熔融変形によりポリマーシートが薄膜化したことに伴う抵抗減少であることがわかった。

実験終了後アルミナ板およびステンレスシートを分離した結果、高分子固体電解質は熔融フローしており熱安定性に乏しいことがわかった。

実施例 4

実施例 1 と同様にして、押し出し成形した膜厚 $50\ \mu\text{m}$ のヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体樹脂（ヘキサフルオロプロピレン含量 5 重量%）シートを作製した。得られるシートに電子線を照射（照射量 $10\ \text{Mrad}$ ）して、実施例 1 と同様にしてフロン HFC 134a を含浸（含液量 5 重量%）させた。含浸させたシートを取り出した後、直ちに 210°C の加熱炉を用いて 180°C に 5 秒間加熱して、膜厚 $72\ \mu\text{m}$ の白色発泡体（発泡倍率 3 倍）を得た。930 型空気比較式比重計（日本国東芝ベックマン社製）により測定した、独立気泡の発泡体全体に対する体積分率は 68 容量%であった。発泡体シートにさらに電子線照射（照射量 $15\ \text{Mrad}$ ）を行った。該シートを NMP に浸せきした後 90°C の温度で 3 時間加熱して溶解性を調べた結果、シート形状を保持することがわかった。ついで含浸シートを引き上げ、アセトン浸せき洗浄を行い、乾燥したシートの重量から、電子線照射により形成された架橋成分の重量分率を求め

た結果、55重量%であった。

該発泡体を、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF_4) をエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / γ -ブチラクトン (γ -BL) 混合溶媒 (EC / PC / γ -BL 重量比: 1 / 1 / 2) に LiBF_4 濃度 1.5 mol / l で溶解して得られる非水系電解質溶液に入れ、100℃の温度で2時間含浸・膨潤させて複合高分子固体電解質を作製した。含浸後膜厚は105 μm であった。

実施例1と同様にして、該複合高分子固体電解質から断面観察用サンプルを切り出し、その第1、第2及び第3の断面構造を観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は2~10 μm であった。また、第1、第2及び第3の断面積の割合は、それぞれ、51%、48%、45%であり、この結果から複合高分子固体電解質中の液相ドメインの体積分率が48容量%であることがわかった。尚、第1、第2及び第3の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質のもとの表面と連通した液相ドメインは認められなかった。

該複合高分子固体電解質の非水系電解液含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子固体電解質における非水電解質溶液含量は76重量%であった。

上記のようにして得られた複合高分子固体電解質シート1cm角の両面をステンレスシートで挟み込み積層体とし、こ

のステンレスシートを電極として実施例 1 と同様にして交流インピーダンス解析を行いナイキストプロットの複素インピーダンス実部切片からイオン伝導度を算出した結果、イオン伝導度 $3.2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であることがわかった。

また、該複合高分子固体電解質シートの両面にステンレスシートで挟み込んだ状態で両面を熱電対を埋め込んだアルミナ板で押さえ、さらに加熱機を備えた油圧プレス機内に保持した。ステンレスシート電極間の交流インピーダンス測定を行いながら加熱機で積層体を室温から 220°C まで加熱してインピーダンスの温度依存性を評価した。インピーダンス測定は日本国日置電気（株）製 LCR メータを用いて、測定周波数 1 kHz で行った結果、室温から 220°C の温度の範囲で、インピーダンスがなだらかに変化した。

実験終了後アルミナ板およびステンレスシートを分離した結果、複合高分子固体電解質の変形は見られなかった。このことより少なくとも 220°C 以下の温度範囲では熔融変形が起こらず熱寸法安定性に優れることがわかった。

実施例 5

実施例 3 で作製したコバルト酸リチウム正極塗膜とカーボン負極塗膜を用い、実施例 4 で作製した複合高分子固体電解質の両面に正極および負極を実施例 3 と同様に挟み込んで、 120°C の温度でラミネートして積層体を作製した。それぞれの電極の集電体側からステンレスシート取り出し端子を接

続した後、ポリエチレン／アルミニウム／ポリエチレンテレフタレート積層シート（膜厚 $50\ \mu\text{m}$ ）でラミネートしてシート状電池を作製した。

実施例 3 と同様にして、充放電を行った。初回充放電の電流効率は 79% であり、初回放電量は負極炭素重量あたり $211\ \text{mAh/g}$ であった。さらに充放電を繰り返した結果、2 回目以降の充放電効率は 99% 以上であり二次電池として作用することが分かった。この結果、放電、再充電による繰り返し充放電が可能であり、二次電池として動作することが分かった。

実施例 6

実施例 1 で作製した発泡体シート（電解液含浸前）を実施例 3 で作製した NC 負極と LiCoO_2 正極を重ね合わせ、 120°C の温度でラミネートして積層体を作製した。この積層体は、集電体の未塗工部分が表面になる構造である。この集電体表面（正極、負極とも）に針を刺して、直径 $150\ \mu\text{m}$ の穴を $1\ \text{cm}^2$ 当たり 400 個形成させた。

次いで、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF_4) をエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / γ -ブチラクトン (γ -BL) 混合溶媒 (EC / PC / γ -BL 重量比: $1/1/2$) に LiBF_4 濃度 $1.5\ \text{mol/l}$ で溶解して得られる非水系電解質溶液に、該積層体を浸せきし、浸せき状態で 100°C で 2 時間加熱して、

高分子固体電解質としての膨潤発泡体シートを含有する積層体を得た。

集電体面に外部取り出し端子であるステンレスシートを接触させながら、これらをポリエチレン／アルミニウム／ポリエチレンテレフタレートラミネートシート（膜厚 $50\ \mu\text{m}$ ）でパッケージ袋に挿入し、ステンレスシートの端部が外部に露出するようにしてパッケージ袋の内部を減圧に保ちながら、加熱真空シーラーを用い、 120°C で封をして電池を作製した。

該電池を用い、実施例3と同様にして充放電を行った（電極面積当たり電流密度 $1\ \text{mA}/\text{cm}^2$ ）結果、初回充放電効率82%、放電量は負極炭素重量あたり $210\ \text{mAh}/\text{g}$ であった。2回目以降の充放電効率は98%以上であり、100サイクル放電量の初回放電量に対する割合は84%であった。以上の結果から、繰り返し充放電が可能であり、二次電池として作動することがわかった。

実施例7

実施例1と同様にして、押し出し成形した膜厚 $50\ \mu\text{m}$ のヘキサフルオロプロピレンービニリデンフロライド共重合体（ヘキサフルオロプロピレン含有量5重量%）シートを作製した。得られたシートに電子線を照射（照射量 $10\ \text{Mrad}$ ）し、実施例1と同様にしてフロンHFC134aを含浸（5重量%）させた。含浸させたシートを取り出した後、直ちに

210℃の加熱炉にて5秒間180℃に加熱して膜厚68μmの白色発泡体を得た。930型空気比較式比重計（日本国東芝ベックマン社製）により測定した、独立気泡の発泡体全体の体積に対する体積分率は70容量%であった。

該発泡体シートの両面をステンレスシートで挟み込み、エチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）＝1／1の混合溶媒にLiBF₄を1mol/lの濃度で溶解して得られる非水系電解質溶液に浸せきした後、100℃の温度で3時間含浸させた。含浸後の発泡体シートの膜厚は95μmであった。

実施例1と同様にして、該複合高分子固体電解質から断面観察用のサンプルを切り出し、その第1、第2及び第3の断面構造を観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は2～9μmであった。また、第1、第2及び第3の断面の液相ドメインの断面積の割合は、それぞれ、38%、30%、35%であり、複合高分子固体電解質中の液相ドメインの体積分率は34.3容量%であることがわかった。また、第1、第2及び第3の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質のもとの表面と連通する液相ドメインは認められなかった。さらに実施例1と同様にして透水量を測定したが、透水は観測されなかった。

該複合高分子固体電解質の非水系電解液含浸前後の重量変化から求めた、複合高分子固体電解質における非水系電解質

溶液含量は75重量%であった。

実施例1と同様にして交流インピーダンス測定による含浸後の発泡シートの室温におけるイオン伝導度を求めた結果、 $3.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。また、該含浸体を150℃に加熱した後、冷却して室温のインピーダンス測定を行った結果、イオン伝導度は $3.5 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であり、含浸後の熱履歴によってほとんど変化しないことがわかった。

実施例 8

実施例 7 で作製した含浸前の発泡体シートを用い、実施例 3 で作製した LiCoO_2 電極シート（正極）、 NC 電極シート（負極）をそれぞれ 2 cm 角に切断し、発泡体シートを 2.3 cm 角に切断して、2 枚の電極シートで該シートを挟み、 120°C でラミネートした後、得られる積層体を、エチレンカーボネート（ EC ）／プロピレンカーボネート（ PC ）／ γ -ブチラクトン（ $\gamma\text{-BL}$ ）重量比： $1/1/2$ ）に LiBF_4 の 1 mol/l で溶解して得られる非水系電解質溶液に含浸させた後、 100°C の温度で 30 分間加熱処理して電池を形成した。この加熱により発泡体シートは白色から透明に変化し含浸が確認された。また、含浸後の発泡体シートは両側電極からはみ出した状態を保持し面内寸法変化がほとんどないことがわかった。ついで該電池の正極、負極にステンレス端子を取り付け、ポリエチレン／アルミニウム／ポリエチレンテレフタレート積層シートでラミネート（ラミネート温度 120°C 、30 秒）してシート状電池を作製した。

該電池を充放電機（日本国北斗電工（株）製 101SM6）を用い電極当たり電流密度 1 mA/cm^2 の電流密度で充放電を行なった。充電は電位が 4.2 V に達した後定電位で行った。充電後の電極間電位は 4.2 V であり充電が確認できた。また放電は電位が 2.7 V まで低下した時に停止した。初回充放電効率 78% 、2 回目以降の充放電効率は 99% 以

上で、繰り返し充放電が可能であり、二次電池として作動することが確認できた。

実施例 9

実施例 1 と実質的に同様にして、ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体樹脂（ヘキサフルオロプロピレン含量 5 重量%）を加熱押し出し成形によって膜厚 168 μm のシートに成形した。得られたシートに照射量 10 Mrad で電子線照射を行い部分架橋した後、60℃で真空乾燥して生成した HF ガスを除去した。これをポリマーシート A とする。

ポリマーシート A に、実施例 1 と同様にしてフロン HFC 134a を含浸させた。含浸させたシートを取り出した後、直ちに 210℃の加熱炉にて 10 秒間 180℃に加熱して、膜厚 401 μm の白色発泡体（発泡倍率 1.5 倍、体積比）を得た。これを発泡シート B とする。発泡シート B の、発泡シート B の全体積に対する独立気泡体積の割合は、92 容量%であった。発泡シート B に、さらに 30 Mrad の電子線照射をおこなって 60℃で真空乾燥した後、30 mm \times 30 mm の試験片を、リチウムテトラフルオロボレート (LiBF₄) をエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / γ -ブチロラクトン (γ -BL) 混合溶媒 (EC / PC / γ -BL 重量比 : 1 / 1 / 2) に濃度 1 mol / l で溶解して得られる非水系電解質溶液に浸漬した後、

100℃の温度で1時間含浸・膨潤させて、複合高分子固体電解質を作成した。膨潤後の寸法は37mm×30mm（面積は含浸前の123%）、膜厚は372μmであった。

実施例1と同様にして、該複合高分子固体電解質の断面観察用サンプルを作製し、その第1、第2及び第3の断面の構造を観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は2～25μmであった。また、第1、第2及び第3の各断面の断面積に対する、それぞれの液相ドメインの断面積の割合は、83%、78%、82%であり、この結果から81容量%の体積分率で液相ドメインを含有することがわかった。また、第1、第2及び第3の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質のものの表面と連通する液相ドメインは認められなかった。さらに実施例1と同様にして透水量を測定したが、透水は観測されなかった。

また、非水系電解質溶液含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子固体電解質における非水系電解質溶液含量は90重量%であった。

実施例1と同様にイオン伝導度を求めた結果、イオン伝導度 $2.4 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

比較例2

ポリマーシートAの試験片30mm×30mmを実施例9と同様にして膨潤させた。膨潤後の寸法は58mm×40mm（面積は含浸前の240%に増大）、膜厚は335μmで

あった。実施例 9 と比較して著しく面積増大が大きいことがわかる。

実施例 10

ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ヘキサフルオロプロピレン含量 5 重量%）の粉末を 230℃で加熱成型して膜厚 150 μm のシートを成型した。該シートに電子線照射（照射量 10 Mrad）し、実施例 1 と同様にしてフロン 134A を含浸（含液量 7 重量%）させた後取り出して、直ちに 210℃の加熱炉にて 10 秒間 180℃に加熱し、膜厚 280 μm の白色発泡体（発泡倍率 8 倍）を得た。この発泡体は直径 10 μm から 15 μm の独立気泡を含有し、930 型空気比較式比重計（日本国東芝ベックマン社製）により測定した、独立気泡の発泡体全体の体積に対する割合は 83 容量%であった。

5 cm 角に切断した該発泡体シートを、50 ml のアセトンと、エチレンカーボネート・プロピレンカーボネート混合溶媒（重量比 1 : 1）に LiBF_4 を 1 mol/l 溶解して得られる非水系電解質溶液 50 ml との混合溶液に、40℃の温度で 1 日浸漬させて、得られるシートを 10^{-3} Torr の圧力下、室温で 30 分処理して複合高分子固体電解質を得た。該電解質の膜厚は 320 μm 、サイズは 5 cm 角であった。

実施例 1 と同様にして、該複合高分子固体電解質の断面観

察用サンプルを作製し、その第 1、第 2 及び第 3 の断面の構造を実施例 1 と同様に観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は $9 \sim 15 \mu\text{m}$ であった。また、第 1、第 2 及び第 3 の各断面の断面積に対する、それぞれの液相ドメインの断面積の割合は、78%、75%、80% であり、この結果から 78 容量% の体積分率で液相ドメインを含有することがわかった。また、第 1、第 2 及び第 3 の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質のものの表面と連通する液相ドメインは認められなかった。さらに実施例 1 と同様にして透水量を測定したが、透水は観測されなかった。

また、非水系電解質溶液含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子固体電解質における非水系電解質溶液の含量は 85 重量% であった。

また、該複合高分子固体電解質の示差熱分析からガラス転移温度を評価した結果、 -100°C であり、電解液含浸前のポリマー発泡体のガラス転移温度は -51°C であることはあらかじめ分かっていたので、ポリマー相が電解液に膨潤されていることがわかった。

該電解質をステンレスシートで両面を挟み込み、交流インピーダンス測定を行った結果、コールコールプロットの実数インピーダンス切片から求めた室温イオン伝導度は $1.1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 11

実施例 10 で用いた発泡体を 5 cm 角に切断したシートを、テトラヒドロフラン 50 ml と、エチレンカーボネート (EC) ・ プロピレンカーボネート (PC) ・ γ-ブチルラクトン (BL) の混合溶媒 (EC/PC/BL 重量比: 1/1/2) に LiBF_4 を 1 mol/l の濃度で溶解し得られる非水系電解質溶液 50 ml との混合溶液に浸漬し、50℃で 8 時間保持して溶液が含浸した透明シートを得た。ついで、該シートを室温でアルゴン気流下に 3 時間保持してテトラヒドロフランを蒸発させて透明な複合高分子固体電解質シートを作製した。該シートは 5.5 cm 角、膜厚 335 μm であった。

実施例 1 と同様にして、該複合高分子固体電解質のサンプルを作製し、その第 1、第 2 及び第 3 の断面の構造を観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は 9 ~ 15 μm であった。また、第 1、第 2 及び第 3 の各断面の断面積に対する、それぞれの液相ドメインの断面積の割合は、82%、83%、78%であり、この結果から 81% の体積分率で液相ドメインを含有することがわかった。また、第 1、第 2 及び第 3 の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質のものの表面と連通する液相ドメインは認められなかった。さらに実施例 1 と同様にして透水量を測定したが、透水は観測されなかった。

また、非水系電解質溶液含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子固体電解質における非水系電解質溶液の含量は88重量%であった。

また、該複合高分子固体電解質の示差熱分析からガラス転移温度を評価した結果、 -102°C であり、電解液含浸前のポリマー発泡体のガラス転移温度は -51°C であることはあらかじめ分かっていたので、ポリマー相が電解液に膨潤されていることがわかった。

該電解質をステンレスシートで両面を挟み込み、交流インピーダンス測定を行った結果、コールコールプロットの実数インピーダンス切片から求めた室温イオン伝導度は $3.7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 12

実施例 10 で用いた発泡体を5cm角に切断したシートを、テトラヒドロフラン50mlと、エチレンカーボネート（EC）・プロピレンカーボネート（PC）の混合溶媒（EC/PC重量比：1/1）に LiPF_6 を1mol/lの濃度で溶解した非水系電解質溶液50mlとの混合溶液に浸漬し、 50°C で8時間保持して溶液が含浸した透明シートを得た。ついで、該シートを 10^{-3} Torr の圧力下に室温で1時間保持してテトラヒドロフランを除去し、透明な複合高分子固体電解質シートを作製した。該シートは5cm角、膜厚255 μm であった。

実施例 1 と同様にして、該複合高分子固体電解質のサンプルを作製し、その第 1、第 2 及び第 3 の断面の構造を観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は $5 \sim 11 \mu\text{m}$ であった。また、第 1、第 2 及び第 3 の各断面の断面積に対する、それぞれの液相ドメインの断面積の割合は、73%、71%、75% であり、この結果から 72.7 容量% の体積分率で液相ドメインを含有することがわかった。また、第 1、第 2 及び第 3 の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質のもとの表面と連通する液相ドメインは認められなかった。さらに実施例 1 と同様にして透水量を測定したが、透水は観測されなかった。

また、非水系電解質溶液含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子固体電解質における非水系電解質溶液の含量は 7.1 重量% であった。

また、該複合高分子固体電解質の示差熱分析からガラス転移温度を評価した結果、 -99°C であり、電解液含浸前のポリマー発泡体のガラス転移温度は -51°C であることはあらかじめ分かっていたので、ポリマー相が電解液に膨潤されていることがわかった。

該電解質をステンレスシートで両面を挟み込み、実施例 1 と同様にして交流インピーダンス測定を行った結果、コールコールプロットの実数インピーダンス切片から求めた室温イオン伝導度は $1.0 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 1 3

実施例 1 0 と同様にして膜厚 $25\ \mu\text{m}$ のビニリデンフロライドーヘキサフルオロプロピレン共重合体シートを成形した。該シートに電子線照射（照射量 $20\ \text{Mrad}$ ）し、ついで実施例 1 と同様にしてフロン 1 3 4 A を含浸（含液量 5 重量%）させた。含浸させたシートを取り出して、直ちに 180°C の加熱炉を用いて 5 秒間 180°C に加熱して、膜厚 $40\ \mu\text{m}$ の白色発泡体（発泡倍率 4 倍）を得た。この発泡体は直径約 10 から $15\ \mu\text{m}$ の独立気泡を含有し、空気比較式比重計による独立気泡の含有率は発泡体体積全体に対して 71 容量%であった。

5 cm 角に切断した該発泡体シートを、50 ml のアセトンと、LiBF₄ をエチレンカーボネート・プロピレンカーボネート混合溶媒（重量比 1 : 1）へ 1 mol / l で溶解して得られる非水系電解質溶液 50 ml との混合溶液に 40°C で 1 日浸漬した。得られるシートを $10^{-3}\ \text{Torr}$ の圧力下で 30 分処理してアセトンを除去して複合高分子固体電解質を得た。該電解質は膜厚 $41\ \mu\text{m}$ 、5 cm 角であった。

実施例 1 と同様にして、該複合高分子固体電解質のサンプルを作製し、その第 1、第 2 及び第 3 の断面の構造を観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は $10\sim 13\ \mu\text{m}$ であった。また、第 1、第 2 及び第 3 の各断面の断面積に対する、それぞれの液相ドメインの断

面積の割合は、61%、58%、63%であり、この結果から60.7容量%の体積分率で液相ドメインを含有することがわかった。また、第1、第2及び第3の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質のものと表面と連通する液相ドメインは認められなかった。さらに実施例1と同様にして透水量を測定したが、透水は観測されなかった。

また、非水系電解質溶液含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子固体電解質における非水系電解質溶液の含量は69重量%であった。

また、該複合高分子固体電解質の示差熱分析からガラス転移温度を評価した結果、 -98°C であり、ポリマー相が電解液に膨潤されていることがわかった。

該電解質をステンレスシートで両面を挟み込み、交流インピーダンス測定を行った結果、コールコールプロットの実数インピーダンス切片から求めた室温イオン伝導度は $7 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 14

等モルの水酸化リチウム、酸化コバルトを混合した後、 750°C で5時間加熱加熱して平均粒径 $10 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末を合成した。該粉末とカーボンブラックを、ポリビニリデンフロライド（日本国呉羽化学工業株式会社製、KF1100）の5重量% NMP 溶液に混合分散してスラリーを作製した。なお、スラリー中の固形分重量組成は、 LiCoO_2

、(85%)、カーボンブラック(8%)、ポリビニリデンフルオライド(7%)となるようにした。このスラリーをアルミフォイル上にドクターブレード法で塗布乾燥して膜厚110 μ mのシートを作製した。該LiCoO₂シートを2cm角に切断し、この表面に実施例2で作製した複合高分子固体電解質シートを2.5cm角で覆いさらにこの上に2cm角の金属リチウムホイル(膜厚100 μ m)を重ね、120℃で積層して正極(LiCoO₂)／高分子固体電解質／負極(金属リチウム)の構成で積層体を構成した。ついで積層体の正極、負極にステンレス端子を取り付け、外部に導通可能な電極端子を有し、外気を遮断可能なガラス容器(以下、屢々、単に「ガラスセル」と称す)の端子にそれぞれ接続してアルゴン雰囲気中で封入した。

該電池を充放電機(101SM6型、日本国北斗電工株式会社製)を用い電流密度3mA/cm²の電流密度で充放電を行なった。充電は4.2V定電位で行った。充電後の電極間電位は4.2Vであり充電が確認できた。また、放電は定電流で行い、電圧2.7Vで停止した。この結果、初回充電効率85%、2回目以降の充放電効率は88%以上であった。これより、繰り返し充放電が可能であり二次電池として作動することがわかった。

実施例 1 5

平均粒径10 μ mのニードルコークス粉末に、実施例3で

用いたポリビニリデンフロライドの5重量% NMP 溶液を混合してスラリーを形成した〔乾燥重量混合比：ニードルコークス（92%）ポリマー（8%）〕。該スラリーを金属銅シートにドクターブレード法で塗布して乾燥膜厚120 μ mでフィルム（電極層）を形成した。該フィルムを2cm角に切断したものと、実施例14で作製したLiCoO₂電極とで、実施例1.2で作製した複合構造固体電解質シートを2.3cmに切断したものを挟んで120℃で積層し、積層体を形成した。

ついで、積層体を電極付きガラスセルに封入して電池を得た後、電流密度3mA/cm²とする以外は実施例6と同様に充放電機にて充放電を行った。初回充放電効率81%、2回目以降の充放電効率は98%以上であり、繰り返し充放電可能であった。

比較例3

実施例10で作製した、電子線照射及び発泡にかける前の膜厚150ミクロンのビニリデンフロライド・ヘキサフルオロプロピレン共重合体シートを5cm角に切断した。アセトン50mlと、LiBF₄をエチレンカーボネート（EC）・プロピレンカーボネート（PC）混合溶媒（重量比1：1）に1mol/lの濃度で溶解して得られる非水系電解質溶液50mlとの混合溶液に、室温で1日浸せきさせた。該シートを10⁻³Torrの圧力下、15℃で30分処理してアセ

トンを除き、高分子固体電解質シートを得た。該シートは膜厚 $160\ \mu\text{m}$ 、 $5.2\ \text{cm}$ 角であった。

該シートをステンレスシートで両面を挟み込み、交流インピーダンス測定を行った結果、コールコールプロットの実数インピーダンス切片から求めた室温イオン伝導度は $4.1 \times 10^{-6}\ \text{S/cm}$ であった。

比較例 4

ビニリデンフロライド・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ヘキサフルオロプロピレン含量 12 重量%）の粉末 1.5 g を、アセトン 10 ml と、 LiBF_4 をエチレンカーボネート（EC）・プロピレンカーボネート（PC）混合溶媒（重量比 1 : 1）へ 1 mol/l 濃度で溶解して得られる非水系電解質溶液 5 g との混合溶液に混合して、 40°C で 1 日保持して均一溶液を作製した。該溶液をステンレスシート上にキャストしてアルゴン気流下で 10 分保持してアセトンを蒸発させフィルムを形成した。ついでステンレスシートに置いたまま $10^{-3}\ \text{Torr}$ の圧力下で 30 分処理した。該フィルムは膜厚約 $250\ \mu\text{m}$ であり、極めて柔らかく容易に変形できるため正確な膜厚は求められなかった。また、該フィルムの熱重量分析により、63 重量%の EC・PC 混合溶媒を含有することがわかった。

キャストの基板に用いたステンレスシートをはずさないで置き、キャストフィルムの露出面を別のステンレスシートで

押さえ、交流インピーダンス測定を試みた結果、ステンレスシート間で短絡が発生したため測定できなかった。

実施例 16

ポリエチレンオキシド（粘度平均分子量 100 万、米国アルドリッチ株式会社製）を塩化メチレンに溶解した溶液（10 重量％）をガラス板上にキャストして乾燥膜厚 160 μm のシートを作製した。次いで該シートに電子線照射（照射量 15 Mrad）を施した後、実施例 1 と同様にしてフロン（HFC-134a）を含浸させた。次いで含浸させたシートを取り出した後、100℃の加熱炉にて20秒間100℃に加熱し、膜厚 220 μm の発泡体シートを作製した。該発泡体の独立気泡含有量は体積全体の 63 容量％であった。

該発泡体に、非水系電解質溶液として LiPF₆ のエチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）溶液（EC／PC 重量比 = 1 : 1、Li 濃度 1 mol / リットル）を 60℃の温度で 3 時間含浸させて、複合高分子固体電解質シートを作製した。

非水系電解質溶液含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子電解質における非水系電解質溶液の含有量は 70 重量％であった。

実施例 1 と同様にして、該複合高分子固体電解質のサンプルを作製し、その第 1、第 2 及び第 3 の断面を観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は

25 ~ 40 μm であった。また、第1、第2及び第3の各断面の液相ドメインの断面積の割合は、それぞれ、33%、25%、35%であり、この結果から、該複合高分子電解質中の液相ドメインの体積分率は、31%であることがわかった。また、第1、第2及び第3の断面のいずれにも、複合高分子固体電解質のもとの表面と連通した液相ドメインは認められなかった。

また、実施例1と同様にして、該高分子固体電解質をステンレスシート、および金属リチウムシートで挟み込み、サイクリックボルタンメトリ法により電位範囲0 ~ 5 Vで酸化及び還元による電気化学的安定性を評価した。その結果、1.2 Vの還元電流ピーク（電流値はバックグラウンド電流の1.9倍）および0.7 Vの還元電流ピーク（電流値はバックグラウンド電流の2倍）、および4.2 Vより高電位における酸化電流増大（4.2 Vの電流値はバックグラウンド電流の2倍）が観測された。従って、該材料は0.7 V ~ 4.2 Vの範囲で電気化学的に安定であることがわかった。

上記の複合高分子固体電解質シートの両面にステンレスシートを挟み込み交流インピーダンス測定を行った結果、イオン伝導度は $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 17

アクリロニトリルースチレン共重合体（アクリロニトリル含量45モル%）の10重量%塩化メチレン溶液を、室温で

ガラス板上にキャストして膜厚 $120\text{ }\mu\text{m}$ のシートを作製した。該シートに電子線照射（照射量 15 Mrad ）を施した後、実施例 1 と同様にしてフロン HFC-134a を含浸させた（フロン含浸量 7 重量%）。含浸させたシートを取り出した後、直ちに 150°C の加熱炉にて 20 秒間加熱して、膜厚 $180\text{ }\mu\text{m}$ の発泡体シートを作製した。該発泡体の独立気泡含有量は体積全体の 68 容量%であった。

該発泡体に、非水系電解質溶液として LiPF_6 のエチレンカーボネート（EC）／プロピレンカーボネート（PC）混合溶媒溶液（EC／PC 重量比 = 1 : 1、 Li 濃度 1 mol/l ／リットル）を 60°C の温度で 3 時間含浸させて複合固体電解質シートを作製した。

非水系電解質溶液含浸前後の重量変化から求めた、該複合高分子電解質における非水系電解質溶液の含有量は 86 重量%であった。

実施例 1 と同様にして、該複合高分子固体電解質のサンプルを作製し、その第 1、第 2 及び第 3 の断面を観察した結果、球状の液相ドメインが均一に分散しており、その平均粒径は $30\sim 45\text{ }\mu\text{m}$ であった。また、第 1、第 2 及び第 3 の各断面の液相ドメインの断面積の割合は、それぞれ、63%、52%、65%であり、この結果から、該複合高分子電解質中の液相ドメインの体積分率は、60 容量%であることがわかった。また、第 1、第 2 及び第 3 の断面のいずれにも、複合

高分子固体電解質のもとの表面と連通した液相ドメインは認められなかった。さらに実施例1と同様にして透水量を測定したが透水は観測されなかった。

また、実施例1と同様にして、該高分子固体電解質をステンレスシート、および金属リチウムシートで挟み込み、サイクリックボルタンメトリ法により電位範囲0～5Vで酸化及び還元による電気化学的安定性を評価した。その結果、0.6Vの還元電流増大（電流値はバックグラウンド電流の2倍）および4.6Vより高電位における酸化電流増大（4.6Vの電流値はバックグラウンド電流の2倍）が観測された。従って、該材料は0.6V～4.6Vの範囲で電気化学的に安定であることがわかった。

該複合高分子固体電解質シートの両面にステンレスシートを挟み込み交流インピーダンス測定を行った結果、イオン伝導度は $1.8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。

比較例5

100 μm 厚のポリスチレンシートに真空ラインを用いて無水硫酸ガスを室温で3時間接触させてポリスチレンシートのスルホン化を行なった。スルホン化処理前のポリスチレンシートの重量に対するスルホン化処理後の重量増加分は64重量%であった（このことはスチレンユニットあたり0.85のスルホン酸基が導入されたことを示す）。該スルホン化ポリスチレンシートをプロピレンカーボネートに浸せきした

後両面をステンレスシートではさみこんで交流インピーダンス測定を行った結果、インピーダンスが高く測定困難であった（イオン伝導度は 10^{-8} S/cm 以下）。さらに該スルホン化ポリスチレンシートを、 LiBF_4 を 1 mol/l / リットルの濃度でプロピレンカーボネートに溶解して得られる非水系電解質溶液に浸せきした後、上記と同様にイオン伝導度を評価した結果、 $4 \times 10^{-7} \text{ S/cm}$ であった。

浸漬後の該シートの重量は浸漬前のシートとほとんど変化しておらず、わずかに増加した重量から求めた非水系電解質溶液含量は 2 重量% であった。

また、実施例 1 と同様にして、該シートをステンレスシート、および金属リチウムシートで挟み込み、サイクリックボルタンメトリ法により電位範囲 $0 \sim 5 \text{ V}$ で酸化及び還元による電気化学的安定性を評価した。その結果、 2.3 V 、 1.5 V の還元電流ピーク（電流値はバックグラウンド電流の 3 倍以上）、および 2.9 V より高電位における酸化電流増大（ 2.9 V の電流値はバックグラウンド電流の 2 倍でありこれより高電位では電流値が増大した）が観測された。このように、 $2.3 \text{ V} \sim 2.9 \text{ V}$ の狭い範囲でのみ電気化学的に安定だった。

比較例 6

ポリウレタン（分子量 600 のエチレングリコールにヘキサメチレンジイソシアネートを反応させて作製した平均分子

量 11, 000 のポリマー) の 10 重量%トルエン溶液 100 ml を、ガラス板上にキャストして乾燥膜厚 80 μ m のシートを作製した。該シートをステンレスシートに挟み、ガラスセル中で LiBF_4 を 1 mol / リットルの濃度でプロピレンカーボネートに溶解して得られる非水系電解質溶液に浸せきし、そのままサイクリックボルタンメトリー法 (参照電極金属リチウム) により電位走査 (0 ~ 5 V) を行った結果、0 ~ 2 V の電位範囲で複数の還元電流ピーク [1.8 V (電流値はバックグラウンドの 3 倍)、1.5 V (電流値はバックグラウンドの 5 倍)、1.2 V (電流値はバックグラウンドの 3 倍)、0.9 V より低電位における還元電流の増大 (0.9 V の還元電流値はバックグラウンドの 2 倍)] が観測され、3 ~ 5 V の範囲で、酸化電流のピークが 3.1 V に (電流値がバックグラウンドの 2 倍) なり、且つ 4.1 V より高電位における酸化電流増大 (4.1 V の酸化電流値がバックグラウンド 2 倍) が観測された。このことよりポリウレタンは酸化還元を起こしやすく電気化学的に不安定であることがわかった (電気化学的に安定な電位窓は 1.85 V ~ 3.1 V)。同様の方法で電子線照射 (照射量 10 Mrad) したポリフッ化ビニリデンシート (膜厚 90 μ m) を測定した結果、0.7 ~ 5 V の範囲で酸化還元電流ピークは認められなかった。

実施例 18

ビニリデンフロライド-ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ヘキサフルオロプロピレン含量5重量%）の粉末をNMPに溶解してポリマー固形分15重量%の溶液を調製した。平均粒径10 μ mのニードルコークス粉末に、前記のポリビニリデンフロライドのNMP溶液を混合してスラリーを形成した〔乾燥重量混合比：ニードルコークス（85%）ポリマー（15%）〕。該スラリーを金属銅シート（膜厚15 μ m）にドクターブレード法で塗布して乾燥膜厚120 μ mでフィルム（電極層）を形成した。該フィルム中の、共重合体成分の体積に対する独立気泡の体積分率は30容量%であり、70容量%が固形分成分であった。次いで該フィルムを加熱プレスして膜厚105 μ mのフィルムを作製した（独立気泡の体積分率：20%）。さらに該フィルムを室温で電子線照射（照射量10Mrad）し、ついで実施例1と同様にしてフロン134Aを含浸させた（含液量10重量%）。次いで含浸させたフィルムを取り出した後、直ちに180℃の加熱炉にて10秒間180℃に加熱してポリマーを加熱発泡させて膜厚120 μ mの電極シートを得た。ポリマー発泡倍率は約2倍であり、ポリマー発泡体の体積に対する独立気泡の体積分率は50容量%であった。

実施例19

水酸化リチウム、酸化コバルトを等モル混合した後、750℃で5時間加熱して平均粒径10 μ mのLiCoO₂粉末

を合成した。該粉末とカーボンブラックを、ポリビニリデンフロライド（日本国呉羽化学工業株式会社製、KF1100）の10重量% NMP溶液に混合分散してスラリーを作製した。その際、スラリー中の固形分重量組成は、 LiCoO_2 （80%）、カーボンブラック（8%）、ポリマー（12%）となるようにした。このスラリーを膜厚 $15\mu\text{m}$ のアルミフイルム上にドクターブレード法で塗布乾燥して膜厚 $110\mu\text{m}$ のシートを作製した。該シート中の、共重合体成分の体積に対する独立気泡の体積分率は33容量%、固形分体積は67容量%であった。次いで該シートを加熱ロールプレスして膜厚 $103\mu\text{m}$ のシート（独立気泡の体積分率28%）を作製した。さらに実施例1と同様にして室温で電子線照射（照射量 10Mrad ）させ、ついでフロン134Aを含浸させた（含液量10重量%）。含浸させたシートを取り出した後、直ちに 180°C の加熱炉にて10秒間 180°C に加熱してポリマーを加熱発泡させて、フィルム膜厚 $121\mu\text{m}$ の電極シートを得た。ポリマーの発泡倍率は約2倍であり、ポリマー発泡体の体積に対する独立気泡の体積分率は50容量%であった。

実施例20

平均粒径 $200\mu\text{m}$ のポリフッ化ビニリデン粉末（日本国呉羽化学工業製、KF1100）に、実施例1と同様にして

フロン 134A を含浸させた（含液量 10 重量％）。含浸させた粉末を取り出した後、直ちに 200℃ の加熱炉にて 1 分間 180℃ に加熱して発泡粒子を作製した。発泡粒子の平均粒径は 300 μm であり、発泡倍率は 3.4 倍であった（気泡体積は 70 容量％）。該発泡粒子を液体窒素で冷却粉碎、分級して平均粒径 30 μm の粉末を得た。独立気泡体積の発泡体全体に対する体積分率は 70 容量％以上であった。

得られた発泡粒子粉末（15 重量％）とグラファイト粉末（85 重量％）の混合体をダイプレス成形した後金型のまま 180℃ の温度で加熱して、焼結させた成型体を作製した。次いでカッターを用い膜厚 150 μm で切り出したシートを得た。切り出しシートを金属銅シート（膜厚 15 μm ）に熱圧着して電極シートを作製した。焼結シート中の独立気泡体積の、発泡体全体に対する体積分率は 90 容量％であった。

実施例 21

実施例 20 で作製した発泡粒子粉末（12 重量％）と実施例 19 で用いた LiCoO_2 粉末（80 重量％）、カーボンブラック粉末（8 重量％）を混合し、実施例 20 と同様に焼結して成型体を作製した。次いで、カッターを用い膜厚 100 μm でシートを切り出した。切り出しシートをアルミニウムシート（膜厚 15 μm ）に熱圧着して電極シートとした。該シート中の独立気泡体積分率は、90 容量％であった。

実施例 22

実施例 18 で作製した電極シートおよび実施例 19 で作製した電極シートをそれぞれ、エチレンカーボネート (EC) ・プロピレンカーボネート (PC) ・γ-ブチラクトン (BL) の混合溶媒 (EC/PC/BL 重量比 = 1/1/2) に LiBF_4 を 1 mol/l の濃度で溶解して得られる非水系電解質溶液に浸せきした後、100℃の温度で30分間加熱して電解液を電極内部に含浸させた。実施例 18 の電極シートの含浸体を負極に、実施例 19 の電極シート含浸体を正極に用い、実施例 1 で作製した複合高分子固体電解質と共に、正極/複合高分子固体電解質/負極の順に3枚のシートを積層して積層体を構成した。

積層体の正極および負極集電体にステンレスシートを接触させ、ガラスセルに接続した後、アルゴン雰囲気中で封入し、電池を得た。

該電池を充放電機 (日本国北斗電工社製 101SM6) を用い電流密度 1 mA/cm² の電流密度で充放電を行なった。充電は 4.2 V 定電位で行い、充電後の電極間電位は 4.2 V であり充電が確認できた。また、放電は定電流で行い、電圧 2.7 V で停止した。初回放電量は負極炭素当たり 210 mA h/g であり充放電サイクルを繰り返し 100 サイクル後の放電量は 179 mA h/g であった。これらの結果から、該電池は繰り返し充放電が可能であり、二次電池として作動することがわかった。

実施例 23

実施例 20 および実施例 21 で作製したシートをそれぞれ負極および正極として、ポリエチレン微多孔膜（日本国旭化成工業（株）製、ハイポア U2 フィルム）を挟み、積層体を構成した。ついで、該積層体に、 LiPF_6 を $1.5 \text{ mol} / \text{l}$ の濃度でエチレンカーボネート（EC）／メチルエチルカーボネート（MEC）混合溶媒（EC／MEC 重量比：1／2）に溶解して得られる非水系電解質溶液を、 70°C で 30 分含浸させた。

含浸させた積層体の正極および負極集電体にステンレスシートを接触させ、ガラスセルに接続した後、アルゴン雰囲気中で封入し、電池を得た。

該電池について、充放電機（日本国北斗電工社製 101 S M6）を用い電流密度 $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ の電流密度で充放電を行なった。充電は 4.2 V の電位で行った。充電後の電極間電位は 4.2 V 、であり充電が確認できた。また、放電は定電流で行い、電圧 2.7 V で停止した。初回放電量は負極炭素当たり $310 \text{ mAh} / \text{g}$ であり充放電サイクルを繰り返し 100 サイクル後の放電量は $253 \text{ mAh} / \text{g}$ であった。この結果、繰り返し充放電が可能であり二次電池として作動することがわかった。

比較例 7

実施例 18、実施例 19 で用いた電子照射及び発泡前の電極シートをそれぞれ負極および正極に用い、ポリエチレン微多孔膜（日本国旭化成工業製、ハイポア U2 フィルム）を挟んで積層し、積層体を得た。

実施例 22 で用いたのと同じ非水系電解質溶液〔エチレンカーボネート（EC）・プロピレンカーボネート（PC）・γ-ブチラクトン（BL）の混合溶媒（EC/PC/BL 重量比：1/1/2）に LiBF_4 を 1 mol/l の濃度で溶解して得られる〕に積層体を 100°C で 2 時間含浸させた。

電池の作製は実施例 22 と同様に行った。すなわち正極および負極集電体にステンレスシートを接触させ、ガラスセルに接続した後、アルゴン雰囲気中で封入し、電池を得た。

該電池を充放電機（日本国北斗電工社製 101SM6）を用い電流密度 1 mA/cm^2 の電流密度で充放電を行なった。充電は 4.2 V の定電位で行った。充電後の電極間電位は 4.2 V であり充電が確認できた。また、放電は定電流で行い、電圧 2.7 V で停止した。初回放電量は負極炭素当たり 190 mAh/g であり充放電サイクルを繰り返し 100 サイクル後の放電量は 125 mAh/g であった。この結果、繰り返し充放電が可能であり二次電池として作動することがわかった。

比較例 8

実施例 20 で用いたポリフッ化ビニリデン粉末を 10 重量 % の濃度で NMP に溶解した溶液を用い、実施例 20 と同じ重量比でグラファイト粉末と混合してスラリーを作製し、金属銅シート（膜厚 $15\ \mu\text{m}$ ）に均一塗布乾燥して負極シートを作製した。

また、実施例 21 と同様にして、ポリフッ化ビニリデンの NMP 溶液とカーボンブラック、 LiCoO_2 粉末を混合してスラリーを作製した後、アルミニウムシート（膜厚 $15\ \mu\text{m}$ ）に塗布乾燥して正極シートを作製した。

実施例 23 と同様にして、ポリエチレン微多孔膜（日本国旭化成工業（株）製、ハイポア U2 フィルム）、及び上記で得られた正極シートと負極シートを用い積層体を構成した。得られる積層体を、 LiPF_6 を $1.5\ \text{mol/l}$ の濃度でエチレンカーボネート（EC）、メチルエチルカーボネート（MEC）混合溶媒（EC/MEC 重量比 1/2）に溶解して得られる非水系電解質溶液に入れ、 70°C で 30 分加熱して含浸させた。

電池の正極および負極集電体にステンレスシートを接触させ、ガラスセルに接続した後、アルゴン雰囲気中で封入し、電池を得た。

該電池を充放電機（日本国北斗電工社製 101SM6）を用い電流密度 $1\ \text{mA/cm}^2$ の電流密度で充放電を行なった。

充電は4.2Vの定電位で行った。充電後の電極間電位は4.2Vであり充電が確認できた。また、放電は定電流で行い、電圧2.7Vで停止した。初回放電量は負極炭素当たり244mAh/gであり充放電サイクルを繰り返し100サイクル後の放電量は165mAh/gであった。この結果から、繰り返し充放電が可能であり二次電池として作動することがわかった。

実施例 24

ポリエチレン微多孔膜を、実施例2で作製した、非水系電解質溶液含浸前の発泡体に代える以外は実施例23と同様にして積層体を形成し、実施例23に用いたのと同じ非水系電解質溶液を70℃で2時間含浸させた。

実施例23と同様にして電池を形成し、充放電（電流密度1mA/cm²）を行なった結果、充電後の電極間電圧は4.2Vであった。放電は、定電流で行ない、電圧2.7Vで停止した。初回の放電量が負極炭素重量当たり312mAh/gであった。さらに充放電を100サイクル繰り返した後の放電量は268mAh/gであった。以上の結果から、繰り返した充放電が可能であり、二次電池として作動することが分かった。

比較例 9

メンブランフィルター（米国ミリポア社製、商品名Dura pore HVHP）に、LiBF₄を1mol/リット

ルの濃度となるようエチレンカーボネート (EC) / プロピレンカーボネート (PC) / γ -ブチラクトン (γ -BL) 混合溶媒 (重量比 EC / PC / γ -BL 重量比 = 1 / 1 / 2) に溶解して得られる非水系電解質溶液を含浸させた。含浸した該フィルターのイオン伝導度を実施例 1 と同様にして測定した結果、 $0.8 \times 10^{-4} \text{ S / cm}$ であった。また、実施例 1 と同様に断面観察用のサンプルを作製し、第 1、第 2 及び第 3 の断面における液相ドメイン観察を行なった結果、フィルターのもとの表面に連通し、電解質溶液が流出した空孔が多数観察された。

また、実施例 1 と同様にして、含浸したフィルターの透水量を測定した結果、透水量が $16,000 \text{ リットル / m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ であった。なお、該フィルターの非水系電解質溶液含浸前の透水量は $15,000 \text{ リットル / m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{atm}$ であった。

また、含浸前のフィルターの、フィルター全体積に対する独立気泡体積は 0 容量%であった。

以上の結果から、該フィルターは貫通孔を有する多孔膜であり、非水系電解質溶液を含浸した状態では液漏れが起こることがわかった。

実施例 25

実施例 1 と同様にして、ヘキサフルオロプロピレン-フッ化ビニリデン共重合体 (ヘキサフルオロプロピレン含量 5 重

量%)をシート(膜厚 $150\mu\text{m}$)に成形し、得られたシートに電子線照射(照射量 5Mrad)し、 60°C で真空乾燥し生成したHFガスを除去した。該シートにフロンHFC-134aと水の混合溶液(フロン/水重量比 $=49/1$)を 70°C の温度で含浸させた(含浸量9重量%)。該含浸シートを 170°C の加熱炉に導入し、1分間保持して発泡体シートを作成した。発泡体シートは膜厚 $165\mu\text{m}$ 、発泡倍率は1.3倍であった。独立気泡の体積は21.3容量%であった。該発泡体シートをNMPに 90°C で3時間浸せきした後、溶出液を除去し、アセトン洗浄、乾燥によつて架橋成分の割合を求めた結果、抽出前発泡体シートの重量の23重量%であることがわかった。

該発泡体シートを、実施例1で用いたのと同じ非水系電解質溶液(EC/PC/ γ -BL重量比 $:1/1/2$ 、LiBF₄ 1モル/リットル)に 100°C の温度で2時間含浸させて、複合高分子固体電解質を作製した。含浸前後の重量差から求めた、複合高分子固体電解質中の非水系電解質溶液含有量は36重量%であった。

実施例1と同様にして、該複合高分子固体電解質の断面観察用サンプルを作製し、その第1、第2及び第3の断面を観察した結果、液相ドメインの平均粒径は $2\sim4\mu\text{m}$ であり、平均粒径 $3\mu\text{m}$ の液相ドメインが多数観察された。第1、第2及び第3の断面の平均粒径 $2\mu\text{m}\sim4\mu\text{m}$ の液相ドメイン

の面積の割合はそれぞれの面で 12%、10%、15%であった。これらの結果から、液相ドメインの体積含有率は 12.3 容量%であることがわかった。

また、該複合高分子電解質のイオン伝導度を実施例 1 と同様に評価した結果、 $2.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ であった。

実施例 26

実施例 4 で作製し、15 Mrad の電子線を照射した発泡体シートにさらに 15 Mrad の電子線を照射した。該シートを実施例 4 と同様にして NMP に浸漬し、90℃で 3 時間加熱、アセトン洗浄を行った。乾燥重量から求めた、電子線照射により形成された架橋成分の重量分率は 75%であった。

該発泡体シートを、実施例 4 で用いたのと同じ複合高分子固体電解質（EC/PC/γ-BL 重量比：1/1/2、LiBF₄ 濃度 1.5 モル/リットル）に、100℃で 2 時間浸漬して、複合高分子固体電解質を作製した。得られた複合高分子固体電解質の複合高分子固体電解質含量は 72 重量%であった。

実施例 1 と同様にして、該複合高分子固体電解質の断面観察用サンプルを作製し、その第 1、第 2 及び第 3 の断面を観察した結果、液相ドメインの平均粒径は 2~12 μm であり、第 1、第 2 及び第 3 の断面における液相ドメインの断面積の割合は、それぞれ、48%、54%、50%であった。これ

らの結果から、液相ドメインの体積分率が 51.3 容量%であることがわかった。

実施例 4 と同様にして測定したイオン伝導度は $2.9 \times 10^{-3} \text{ S / cm}$ であった。

産業上の利用可能性

本発明の複合高分子固体電解質は、高いイオン伝導度を持ち且つ機械的強度が高く、柔軟性、加工性にも優れ、更に、非水系電解液の液漏れが少ないので、リチウム電池、リチウム二次電池、リチウムイオン二次電池、空気電池、光化学電池などの電池、電気二重層キャパシター、電気化学センサー、エレクトロクロミック表示素子、などの種々の非水系電気化学装置に有利に用いることができる。本発明の複合高分子固体電解質を用いた非水系電気化学装置は、優れた電気化学的性能を示し、また、優れた電解液保持性を有し、信頼性と安全性が極めて高い。

請求の範囲

1. 独立気泡性ポリマー発泡体に電解液を含浸させてなる複合高分子固体電解質であって、

該複合高分子固体電解質の連続固相ドメインを構成する気泡壁によって規定される複数の独立気泡を包含しており、

該連続固相ドメインは、電解質の非水系溶媒溶液と液体電解質とよりなる群から選ばれる非水系電解液が含浸した連続固体ポリマーマトリックスからなり、

該複数の独立気泡は、それぞれ該電解液で実質的に充填されていて、該複合高分子固体電解質の複数の液相ドメインを形成しており、該複数の液相ドメインは該連続固相ドメインに分散している、

ことを特徴とする複合高分子固体電解質。

2. 該複数の液相ドメインは、各液相ドメインの長径と短径の平均値としてそれぞれ $2\ \mu\text{m}$ 以上のサイズを有する主液相ドメインからなり、該主液相ドメインの量が該複合高分子固体電解質の全体積に対して $5\sim 95$ 容量%であって、且つ、該主液相ドメインは、上で定義した平均値として $2\sim 5.0\ \mu\text{m}$ のサイズを有する有効液相ドメインを、該主液相ドメインの総体積に対して 60 容量%以上含有することを特徴とする請求項 1 に記載の複合高分子固体電解質。

3. $1 \times 10^{-5}\ \text{S}/\text{cm}$ 以上のイオン伝導度を有し、且つ金

属リチウム電極基準で1～3Vの電位範囲において、実質的に酸化還元されないことを特徴とする請求項1又は2に記載の複合高分子固体電解質。

4. 該連続固体ポリマーマトリックスが、イオン性基及び移動性水素を含有しないことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

5. 該連続固体ポリマーマトリックスが、フッ化ビニリデン系ポリマーからなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

6. 該複合高分子固体電解質の重量に対して該非水系電解液を10～98重量%含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

7. 該連続固体ポリマーマトリックスが、架橋構造を有する架橋ポリマーセグメントを包含することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

8. 該架橋ポリマーセグメントの架橋構造が、電子線照射によって形成されていることを特徴とする請求項7に記載の複合高分子固体電解質。

9. 該連続固体ポリマーマトリックスが、更に未架橋ポリマーセグメントを包含し、該架橋ポリマーセグメント及び該未

架橋ポリマーセグメントの総重量に対する該架橋ポリマーセグメントの重量の比が0.2～0.8の範囲にあることを特徴とする請求項7又は8に記載の複合高分子固体電解質。

10. 該非水系電解液が、電解質の非水系溶媒溶液であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

11. 該電解質がリチウム塩であることを特徴とする請求項10に記載の複合高分子固体電解質。

12. 該非水系溶媒がカーボネート化合物及びエステル化合物よりなる群の少なくとも1つの化合物からなることを特徴とする請求項10又は11に記載の複合高分子固体電解質。

13. 5～500 μ mの厚さを有するシートであることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の複合高分子固体電解質。

14. ポリマー発泡体の連続固体ポリマーマトリックスを構成する気泡壁によって規定される複数の独立気泡を含有する独立気泡性ポリマー発泡体に、該気泡壁が該電解質の非水系溶媒溶液と液体電解質とよりなる群から選ばれる非水系電解液を含浸させることを特徴とする請求項1に記載の複合固体電解質の製造方法。

15. 該ポリマー発泡体の独立気泡の量が、該ポリマー発泡体の全体積に対して5～98容量%であることを特徴とする請求項14に記載の方法。

16. 該複数の独立気泡が、各独立気泡の長径と短径の平均値として1～50 μ mのサイズ及び50 μ mを超すサイズをそれぞれ有する第1及び第2フラクションの独立気泡からなり、該第1及び第2フラクションのそれぞれの独立気泡の量がそれぞれ該複数の独立気泡の総体積に対して60容量%以上及び40容量%未満であることを特徴とする請求項15に記載の方法。

17. 該非水系電解液の含浸を35～200℃で行うことを特徴とする請求項14～16のいずれかに記載の方法。

18. 該非水系電解液が更に膨潤剤を含み、そして、膨潤剤を含む該非水系電解質をポリマー発泡体に含浸させた後、該膨潤剤の少なくとも1部を除去する工程を更に包含することを特徴とする請求項14～17のいずれかに記載の方法。

19. 用いる該非水系電解液の量が、製造された複合固体電解質のイオン伝導度が 1.0×10^{-4} S/cm以上になり、且つ該複合固体電解質の表面積が電解液を含浸する前のポリマー発泡体の表面積の50～200%になる量であることを

特徴とする請求項 1 4 ～ 1 8 のいずれかに記載の方法。

2 0 . 該ポリマー発泡体が、電子線照射によって形成された架橋構造を有する架橋ポリマーセグメントを包含する構造と、該ポリマー発泡体が延伸された形状である構造とから選ばれる少なくとも 1 つの構造を有することを特徴とする請求項 1 4 ～ 1 9 のいずれかに記載の方法。

2 1 . 少なくとも 2 つの電極及び請求項 1 ～ 1 3 のいずれかに記載の複合固体電解質からなり、該少なくとも 2 つの電極が該複合固体電解質を介して配設されてなることを特徴とする非水系電気化学装置。

2 2 . 微粒子状電極材料及びバインダーよりなる電極であって、該バインダーが、ポリマー発泡体の連続固体ポリマーマトリックスを構成する気泡壁によって規定される複数の独立気泡を含有する独立気泡性ポリマー発泡体よりなることを特徴とする電極。

2 3 . 電解質の非水系溶媒溶液と液状電解質よりなる群から選ばれる非水系電解液が含浸していることを特徴とする請求項 2 2 に記載の電極。

2 4 . ポリマー発泡体の連続固体ポリマーマトリックスを構成する気泡壁によって規定される複数の独立気泡を含有する

微粒子状の独立気泡性ポリマー発泡体と微粒子状の電極材料との混合物を成形することを特徴とする請求項 2 2 に記載の電極の製造方法。

2 5 . 微粒子状の電極材料とポリマーとの混合物を成形して成形体を得、得られた該成形体中のポリマーを発泡させることを特徴とする請求項 2 2 に記載の電極の製造方法。

2 6 . 請求項 2 3 に記載の電極を包含してなる非水系電気化学装置。

2 7 . リチウム電池であることを特徴とする請求項 2 1 に記載の電気化学装置。

2 8 . リチウム電池であることを特徴とする請求項 2 6 に記載の電気化学装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/03363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ H01M6/18, H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01B1/06,
H01G9/038, C08L101/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ H01M6/18, H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01B1/06,
H01G9/038, G02F1/15, C08L101/00, C08J9/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 4-204522, A (Tonen Corp.), July 24, 1992 (24. 07. 92), Page 1, lower left column, lines 6 to 9, 14 to 19; page 2, upper left column, lines 5 to 9; page 4, upper left column, 9th line from the bottom to upper right column, line 3 (Family: none)	1, 3, 4, 6-8, 10-15, 21, 27
Y	JP, 5-342906, A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), December 24, 1993 (24. 12. 93), Page 2, column 1, lines 7 to 9, 18 to 20, column 1, line 35 to column 2, line 8; page 3, column 3, line 17 to column 4, line 10 (Family: none)	1, 3, 4, 6-8, 10-15, 21, 27
Y	JP, 63-40270, A (Yuasa Battery Co., Ltd.), February 20, 1988 (20. 02. 88), Page 2, upper left column, lines 6 to 9 (Family: none)	22-26, 28

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

February 10, 1997 (10. 02. 97)

Date of mailing of the international search report

February 25, 1997 (25. 02. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int' H01M6/18, H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01B1/06, H01G9/038, C08L101/00		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int' H01M6/18, H01M10/40, H01M4/02, H01M4/04, H01B1/06, H01G9/038, G02F1/15, C08L101/00, C08J9/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996 日本国公開実用新案公報 1971-1997 日本国登録実用新案公報 1994-1997 日本国実用新案登録公報 1996-1997		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 4-204522, A (東燃株式会社), 24, 7月, 1992 (24, 07, 92), 第1頁、左下欄、第6-9行、及び、第14-19行、及び、第2頁、左上欄、第5-9行、及び、第4頁、左上欄、下から9行-右上欄、第3行 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6-8, 10-15, 21, 27
Y	JP, 5-342906, A (三菱電線工業株式会社), 24, 12月, 1993 (24, 12, 93), 第2頁、第1欄、第7-9行、及び、第18-20行、及び、第35行-第2欄、第8行、及び、第3頁、第3欄、第17行-第4欄、第10行 (ファミリーなし)	1, 3, 4, 6-8, 10-15, 21, 27
Y	JP, 63-40270, A (湯浅電池株式会社), 20, 2月, 1988 (20,	22-26, 28
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.02.97	国際調査報告の発送日 25.02.97	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 酒井 美知子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K 9351

様式PCT/ISA/210 (第2ページの続き) (1992年7月)